



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 G03G 9/087, 9/08, 15/01, 15/08, 15/16, 9/087, C08G 18/42, C08F 210/00	A1	(11) 国際公開番号 WO00/52533 (43) 国際公開日 2000年9月8日 (08.09.00)
---	----	--

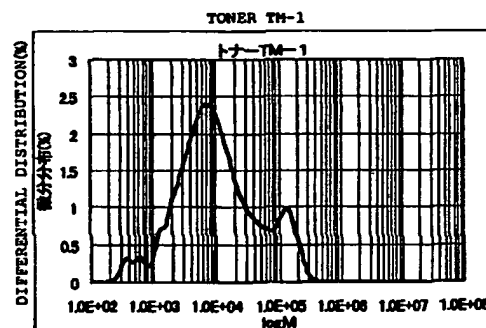
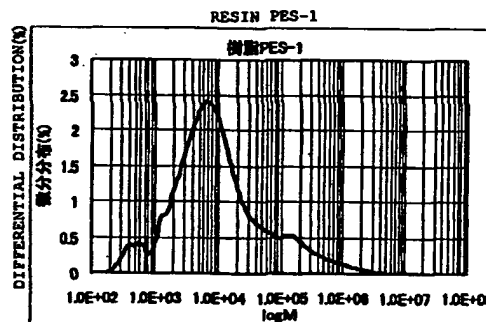
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/01219 (22) 国際出願日 2000年3月2日 (02.03.00) (30) 優先権データ 特願平11/55007 1999年3月3日 (03.03.99) JP 特願平11/55008 1999年3月3日 (03.03.99) JP 特願平11/55009 1999年3月3日 (03.03.99) JP 特願平11/55010 1999年3月3日 (03.03.99) JP 特願平11/343061 1999年12月2日 (02.12.99) JP 特願平11/344478 1999年12月3日 (03.12.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP] 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 湯浅安仁(YUASA, Yasuhito)[JP/JP] 〒576-0012 大阪府交野市妙見東3-2-12 Osaka, (JP) 廣田典昭(HIROTA, Noriaki)[JP/JP] 〒565-0824 大阪府吹田市山田西2-8 A9-605 Osaka, (JP)		前田正寿(MAEDA, Masahisa)[JP/JP] 〒576-0054 大阪府交野市幾野4-10-405 Osaka, (JP) (74) 代理人 青山 葆, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540-0001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka, (JP) (81) 指定国 CN, JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書
--	--	--

(54)Title: BINDING RESIN FOR TONER, TONER, AND ELECTROPHOTOGRAPH

(54)発明の名称 トナー用結着樹脂、トナー及び電子写真装置

(57) Abstract

In an electrophotography comprising the step of forming a color image by transferring, superimposing, and fixing toner images of different colors onto an image-receiving sheet, there are provided a binding resin, toner, and electrophotograph realizing a color image with an excellent color reproducibility and a high quality of image while maintaining both the fixability and offset resistance even in the case of oilless fixing or even if the process speed is varied in a wide range. The distribution of molecular weight of the toner determined by a GPC chromatogram has a molecular weight maximum peak in the range of molecular weight from 210^3 to 310^4 and has a molecular weight maximum peak or a shoulder in the range of molecular weight from 310^4 to 110^5 , which are achieved by kneading a toner composition containing a specific binding resin containing a predetermined or more quantity of polymer component and by reducing the molecular weight of the polymer component of the binding resin by the thermal and mechanical energy of the kneading.



(57)要約

異なる色を有する複数のトナー像を受像シートに転写、積層及び定着させてカラー像を形成する工程を包含する電子写真法において、オイルレス定着を行う場合やプロセス速度を広範囲に変化させる場合でも、定着性と耐オフセット性を両立出来、色再現性及び高画質のカラー像形成を可能とする、結着樹脂、トナー及び電子写真装置を提供することを目的とする。本発明は、GPCクロマトグラムにおける分子量分布が、分子量 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に分子量極大ピークを有し、 $3 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に分子量極大ピーク又はショルダーを有し、分子量 $3 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に存在する分子量極大ピーク又はショルダーが、所定量以上の高分子量成分を含有する特定の結着樹脂を含むトナー組成物を混練し、混練時の熱的機械的エネルギーによりこの結着樹脂の高分子量成分を低分子量化することにより得られるものであるカラートナーを提供する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AG アンティグア・バーブーダ	DZ アルジェリア	LC セントルシア	SD スーダン
AL アルバニア	EE エストニア	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AM アルメニア	ES スペイン	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AT オーストリア	FI フィンランド	LR リベリア	SI スロヴェニア
AU オーストラリア	FR フランス	LS レソト	SK スロヴァキア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BB バルバドス	GD グレナダ	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BE ベルギー	GE グルジア	MA モロッコ	TD チャード
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BG ブルガリア	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BJ ベナン	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BR ブラジル	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BY ベラルーシ	GW ギニア・ビサウ	共和国	TT トリニダード・トバゴ
CA カナダ	HR クロアチア	ML マリ	TZ タンザニア
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	MN モンゴル	UA ウクライナ
CG コンゴ	ID インドネシア	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CH スイス	IE アイルランド	MW マラウイ	US 米国
CI コートジボアール	IL イスラエル	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CM カメルーン	IN インド	MZ モザンビーク	VN ヴェトナム
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	YU ユーゴスラヴィア
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CU キューバ	JP 日本	NO ノールウエー	ZW ジンバブエ
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュー・ジースランド	
CZ チェコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

明 細 書

トナー用結着樹脂、トナー及び電子写真装置

技術分野

5 本発明は複写機、レーザプリンタ、普通紙FAX、カラーPPC、カラーレーザプリンタやカラーFAXに用いられるトナー及び電子写真装置に関するものである。

背景技術

10 近年、電子写真装置はオフィスユースの目的からパーソナルユースへと移行しつつあり、小型化、メンテフリーなどを実現する技術が求められている。そのため廃トナーのリサイクルなどのメンテナンス性が良く、オゾン排気が少ないなどの条件が必要となる。

電子写真方式の複写機、プリンターの印字プロセスを説明する。まず、画像形成のために像担持体（以下感光体と称す）を帯電する。帯電方法としては、従来から用いられているコロナ帯電器を使用するもの、また、近年ではオゾン発生量の低減を狙って導電性ローラを感光体に直接押圧した接触型の帯電方法などによ

15 って感光体表面を均一に帯電する方法がある。感光体を帯電後、複写機であれば、複写原稿に光を照射して反射光をレンズ系を通じて感光体に照射する。或いは、プリンタであれば露光光源としての発光ダイオードやレーザーダイオードに画像信号を送り、光のON-OFFによって感光体に潜像を形成する。感光体に潜像

20 （表面電位の高低）が形成されると感光体は予め帯電された着色粉体であるトナー（直径が $5\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ 程度）によって可視像化される。トナーは感光体の表面電位の高低に従って感光体表面に付着し複写用紙に電氣的に転写される。すなわち、トナーは予め正または負に帯電しており複写用紙の背面からトナー極性と反対の極性の電荷を付与して電氣的に吸引する。転写方法としては、従来から

25 用いられているコロナ放電器を使用するもの、また、近年ではオゾン発生量の低減を狙って導電性ローラを感光体に直接押圧した転写方法が実用化されている。転写時には感光体上の全てのトナーが複写用紙に移るのではなく、一部は感光体上に残留する。この残留トナーはクリーニング部でクリーニングブレードなどで掻き落とされ廃トナーとなる。そして複写用紙に転写されたトナーは、定着の工

程で、熱や圧力により、紙に固定される。

定着方法としては、2本以上の金属ロール間を通過させる圧力定着方式と電熱ヒータによる加熱雰囲気中を通過させるオープン定着方式および加熱ローラー間を通過させる熱ロール定着方式がある。熱ロール定着方式は加熱ローラの表面と複写用紙上のトナー面とが圧接触するためトナー画像を複写用紙に融着する際の熱効率が良好であり、迅速に定着を行うことが出来る。しかしながら熱ロール定着方式では加熱ローラ表面にトナーが加熱熔融状態で圧接触するためトナーの一部がローラ表面に付着して再び複写用紙上に付着し画像を汚すオフセット現象を起こしやすい欠点がある。そのオフセット防止する方法として、加熱ローラ表面を耐熱性でトナーに対する離型性に富む弗素樹脂やシリコンゴムで形成し、さらにその表面にシリコンオイルなどのオフセット防止用液体を供給して液体の薄膜でローラ表面を被覆する方法が取られている。この方法では、シリコンオイルなどの液体が加熱されることにより臭気を発生し、また、液体を供給するための余計な装置が必要となり、複写装置の機構が複雑になる。また、安定性よくオフセットを防止するためには、高い精度で液体の供給をコントロールする必要があり、複写装置が高価にならざるを得ない。そこでこのような液体を供給しなくてもオフセットが発生せず、良好な定着画像が得られるトナーが要求されている。

周知のように電子写真方法に使用される静電荷現像用のトナーは一般的に樹脂成分、顔料もしくは染料からなる着色成分および可塑剤、電荷制御剤、更に必要に応じて離型剤などの添加成分によって構成されている。樹脂成分として天然または合成樹脂が単独あるいは適時混合して使用される。

そして、上記添加剤を適当な割合で予備混合し、熱溶解によって加熱混練し、気流式衝突板方式により微粉碎し、微粉分級されてトナー母体が完成する。その後このトナー母体に外添剤を外添処理してトナーが完成する。

一成分現像では、トナーのみで構成されるが、トナーと磁性粒子からなるキャリアと混合することによって2成分現像剤が得られる。

カラー複写機では、感光体を、帯電チャージャーによるコロナ放電で帯電させ、その後各色の潜像を光信号として感光体に照射し、静電潜像を形成し、第1色、例えばイエロートナーで現像し、潜像を顕像化する。その後感光体に、イエロー

トナーの帯電と逆極性に帯電された転写材を当接し、感光体上に形成されたイエロートナー像を転写する。感光体は転写時に残留したトナーをクリーニングしたのち除電され、第1のカラートナーの現像、転写を終える。

5 その後マゼンタ、シアンなどのトナーに対してもイエロートナーと同様な操作を繰り返し、各色のトナー像を転写材上で重ね合わせてカラー像を形成する方法が取られている。そしてこれらの重畳したトナー像はトナーと逆極性に帯電した転写紙に転写された後、定着され複写が終了する。

10 このカラー像形成方法としては、単一の感光体上に順次各色のトナー像を形成し、転写ドラムに巻き付けた転写材を回転させて繰り返しこの感光体に対向させ、そこで順次形成される各色のトナー像を重ねて転写していく転写ドラム方式と、複数の像形成部を並べて配置し、ベルトで搬送される転写材にそれぞれの像形成部を通過させて順次各色のトナー像を転写し、カラー像を重ね合わす連続重ね方式が一般的である。

15 一方、連続転写方式を用いたカラー画像形成装置の例として、特開平1-250970号公報がある。この従来例では4色の像形成のためにそれぞれが感光体、光走査手段などを含んだ4つの像形成ステーションが並び、ベルトに搬送された用紙がそれぞれの感光体の下部を通過してカラートナー像が重ね合わされる。

20 さらにまた、転写材上に異なる色のトナー像を重ねてカラー像を形成する他の方法として、感光体上に順次形成される各色トナー像を中間転写材上に一旦重ねて、最後にこの中間転写材上のトナー像を一括して転写紙に移す方法が特開平2-212867号公報で開示されている。

25 昨今地球環境保護の点から、オゾン発生量の低減や、産業廃棄物の無制限な廃棄を規制するため従来再利用されずに廃棄されていた廃トナーを再利用することや、定着の消費電力を抑える低温定着方法などの必要性が叫ばれている。トナー材料もオゾン量の発生が少ないローラ転写方法への対応や、廃トナーリサイクルへの対応や、低温定着化への対応すべく改良が進んでいる。更にこれら単独ではなく同時に満足できる高性能なトナーは環境保護からは重要課題である。

 また複写機や、プリンタ、FAXにおいてプロセス速度の異なる機種毎に別々の種類のトナーを使用している。例えば低速機では耐オフセット性を向上させる

ため、粘弾性の高い、高軟化点の結着樹脂材料を使用する。高速機では定着に必要な熱量が得にくいいため、定着性を高めるために軟化点を下げた特性の異なる別の結着樹脂を使用している。プロセス速度とは機械の時間当たりの複写処理能力に関係し、感光体の周速度を示している。感光体の周速度によって複写用紙の搬送速度が決まる。これらの別々のトナーを共有化できれば、生産効率が上がり、トナーコストも大きく下げることが可能になる。

定着の工程では、紙へのトナーの付着力である定着強度と、ヒートローラへの付着を防止する耐オフセット性とが支配因子となる。

トナーは定着ローラからの熱または圧力により、紙の繊維に熔融浸透して、定着強度が得られる。この定着特性を向上するため、従来は、結着樹脂を改良したり、離型剤などを添加したりして、紙へ固着する定着強度を高め、定着ローラにトナーが付着するオフセット現象を防止している。

特開昭59-148067号公報では、樹脂に低分子量と高分子量部分とを持ち、低分子量のピーク値と M_w/M_n を規定した不飽和エチレン系重合体を使用し、軟化点を特定したポリオレフィンを含むトナーが開示されている。これによって、定着性と耐オフセット性が確保されとしている。また特開昭56-158340号公報では特定の低分子量重合体成分と高分子量重合体成分よりなる樹脂を主成分とするトナーが開示されている。低分子量成分により定着性を確保し、高分子量成分により耐オフセット性を確保する目的である。また特開昭58-223155号公報では1000~1万と20万~100万の分子量領域に極大値を持ち、 M_w/M_n が10~40の不飽和エチレン系重合体からなる樹脂と特定の軟化点を有するポリオレフィンを含むトナーが開示されている。低分子量成分により定着性を確保し、高分子量成分とポリオレフィンにより耐オフセット性を確保する目的として使用されている。

しかし、高速機での定着強度を高めるために、結着樹脂の熔融粘度を下げたり低分子量化した樹脂を使用すると、長期使用中に2成分現像であればトナーがキャリアに固着するいわゆるスペントが発生し易くなる。一成分現像であれば、ドクターブレードや現像スリーブ上にトナーが固着しやすくなり、トナーの耐ストレス性が低下する。また低速機に使用すると、定着時にヒートローラにトナーが

付着するオフセットが発生しやすくなる。また長期保存中にトナー同士が融着するブロッキングが発生する。

5 高分子量成分と低分子量成分をブレンドする構成によっては、狭範囲のプロセス速度に対しては定着強度と、耐オフセット性を両立させることが可能ではあるが、広範囲のプロセス速度に対応することは難しい。広範囲のプロセス速度に対応するためにはより高い高分子量成分とより低い低分子量成分の構成にすることである程度の効果は発揮できる。しかし高速機では低分子量成分を多くすることにより定着強度を高めることができるが、耐オフセット性が悪化し、また低速機では高分子量成分を多くすることにより耐オフセット性を高める効果が得られるが、高分子量成分を多くすると、トナーの粉碎性が低下し生産性が低下する等の弊害が生じる。

10 15 そのため、高分子量成分と低分子量成分をブレンドした、あるいは共重合させた構成に対して、低融点の離型剤、例えばポリエチレン、ポリプロピレンワックスは、定着時ヒートローラからの離型性を良くして耐オフセット性を高める目的で添加される。

しかしこれらの離型剤は結着樹脂中での分散性を向上させるのが困難で、分散不良による逆極性トナーが発生し易く、非画像部へのカブリが発生する。またベタ黒画像部後端部に刷毛でかきとられたような画像欠けが生じ、画質を悪化させる。またキャリア、感光体、現像スリーブをフィルミング汚染する課題がある。

20 離型剤や顔料等の内添剤を結着樹脂中に熱熔融によって加熱混練し分散させる方法として、トナーの製造工程で、重要な位置を占める混練工程は、従来ロールミル、ニーダー、押出機などが用いられてきた。

この二軸式の押出機は、混練軸が高速回転する噛み合い型浅溝の2軸押出機で、混練軸は、完全噛み合い型の同方向回転仕様と部分噛み合い型の異方向回転仕様が材料によって選択される。シリンダと混練軸は分割セグメント方式である。複
25 数の分割されたセグメントでは、各セグメント毎に一定の混練温度が設定できるように加熱シリンダが具備され、また冷却用の水冷が流れる構成となっている。シリンダの中を通る混練軸は主に混練物を加熱熔融しながら先へ搬送する機能を持つ送り部と、主に混練する機能を有する練り部から構成される。送り部では螺

旋状の構成をしており、せん断作用による混練強度は低い。練り部では強いせん断力により混練を行う。

5 これらの混練工程での分散性を上げるため、特開平6-194878号公報では、混練機のシリンダの設定温度を、混練機より吐出される混練物の最低温度に対して、20 K以内に設定することが開示されている。これによって混練中のシリンダ内をトナー原材料の混練物が移動する最中に、樹脂が十分に熔融し、またこの熔融においても熔融しきれずによる粘度低下もなく、ある程度のストレスが付与された状態で吐出口より吐出されるとしている。

10 また特開平6-161153号公報では、混練の設定温度を樹脂の熔融温度に対して20 K以内とし、かつ吐出温度を樹脂の熔融温度の35 K以下で行う構成が開示されている。これによって、ワックスが小粒径で均一に分散しており、ワックスの分離に原因する感光体へのフィルミングおよびそれに伴うブラックスポット、カブリなどが生じないとしている。

15 また特開平6-266159号公報では混練機の前段部と後段部のバレル温度と、トナー軟化点と、吐出温度とをある一定の関係に設定することが開示されている。これによりバインド樹脂中の添加剤分散をさらに向上させ、均一なものとし、帯電性が向上する等が開示されている。

20 しかし、近年の高画質化、廃トナーの再利用においては、より高均一な分散性が要求される。またオイルを使用せずに高透光性と耐オフセット性を満足させなければならないカラー画像においては、シャープメルトの低軟化性の結着樹脂を使用し、その中で顔料や電荷制御剤を微分散化処理する必要があるが、低軟化性の結着樹脂を使用するため上記二軸式の押出機ではせん断力がかかりにくく顔料等の分散性向上には限界がある。そこで高分子量化した高軟化性の結着樹脂を使用すると、高分子量成分の影響により画像の透光性が損なわれ色再現性が低下した画質となってしまう。

25 さらにシリコン樹脂等の現像ローラにトナー層を規制する弾性体ブレードを使用し、現像ローラにトナーを供給するウレタン樹脂等の供給ローラを具備する接触式の一成分現像方式ではブレードへの融着、供給ローラと現像ローラとの摩擦による凝集が多発し画像不良の原因となる。

また、前記したように近年地球環境保護の観点から、転写後に感光体上に残留し、クリーニング手段によって回収された廃トナーを再度現像工程でリサイクルするのが好ましい。しかしながら、廃トナーをリサイクルするとき、廃トナーがクリーナ部、現像部、また廃トナーを現像部へ戻すときの輸送管内で受けるストレスなどによりトナーにダメージが現れる。

またクリーニング工程で感光体から掻き落とされた廃トナーを再度現像でリサイクルする際、内添剤や着色剤が分散不良であると、特に分散が低下した粒子が廃トナーとなる傾向が強く、それが現像器内の新しいトナーが混合すると帯電量分布が不均一になり、逆極性トナーが増加して、複写画像の品質が低下する。

さらにワックス等の低融点成分を添加したトナーでは、感光体へのワックスのフィルミングが助長され、寿命低下の要因となる。また葉書などの長さの短い用紙では感光体ドラムとの摩擦力で搬送されるが、フィルミングの発生した感光体では、その搬送力を低下させ葉書通紙不良となる。

また、前記の導電性弾性ローラを用いた転写方式は、像担持体と導電性弾性ローラとの間に転写紙を挿通させ、前記導電性弾性ローラに転写バイアス電圧を付与することにより前記像担持体表面上にあるトナーを転写紙に転写するものであるが、かかる導電性弾性ローラを用いた転写方式では、転写紙に裏汚れが発生するといった問題がある。これは像担持体上のトナーを転写ローラを用いて転写紙に転写する場合、転写紙がない状態では転写ローラは像担持体に所定の圧力で当接しており、現像工程でカブリが多いと、かかるカブリによって転写ローラが汚染し、このトナーによって汚染した転写ローラが送られて来た転写紙の裏面に当接するためである。また内添剤が分散不良のトナーでは、流動性が低下し、トナーの凝集が部分的に強くなり、転写時に中抜けを生じ易い。またこれは廃トナーリサイクル時により顕著に現われる。

中間転写方式は、複雑な光学系を必要としなく、また葉書や厚紙などの腰の強い用紙にも使用でき、また中間転写ベルトを使用するとフレキシブルなため、転写ドラム方式、連続転写方式に比べて、装置自体の小型化を可能に出来るメリットがある。

トナーは転写時に全て転写されるのが理想であるが、一部転写残りが生じる。

いわゆる転写効率は100%でなく、一般的には75~90%程度である。この転写残りのトナーは感光体クリーニングの工程でクリーニングブレード等で回収されて廃トナーとなる。

5 しかし、中間転写体を使用する構成では、トナーは感光体から中間転写体へ、さらに中間転写体から受像紙へと、少なくとも2回以上の転写工程を経ることになり、通常の1回転写の複写機では、例えば85%の転写効率があっても、2回の転写により、転写効率は72%にまで低下する。さらに1回転写で75%の転写効率であるものは56%と約半分のトナーが廃トナーとなってしまう、トナーのコストアップや、廃トナーボックスの容積をより大きなものとせねばならず、
10 これでは装置の小型化が出来ない。転写効率の低下は分散不良による逆極性の地かぶりや転写抜けが要因と考えられる。

 またカラー現像の場合は、中間転写体上で4色のトナー画像を重ねるためトナー層が厚くなり、トナー層がない、あるいは、薄いところとの圧力差が生じやすい。このため、トナーの凝集効果によって画像の一部が転写されずに穴となる“中抜け”現象が発生し易い。さらに、受像紙が詰まった場合のクリーニングを確実に
15 行うために、中間転写体にトナーの離型効果の高い材料を用いると、中抜けは顕著に現れ、画像の品位を著しく低下させてしまう。さらに、文字やラインなどではエッジ現像となっており、トナーがより多くのり、加圧によるトナー同士の凝集を起こし、中抜けがより顕著になる。特に高湿高温の環境下でより顕著に
20 現れる。

 また、後述する電子写真装置では、異なった色のトナー像を形成する複数の移動可能な像形成ユニットを円環状に配置した像形成ユニット群を有し、その像形成ユニット全体が回転移動する構成である。さらに像形成ユニット、中間転写ユニット毎での交換が可能な構成であり、寿命が来て交換時期に来到るとユニット毎
25 の交換でメンテナンスが容易に行え、電子写真カラープリンタにおいても白黒並みのメンテナンス性を得ることが可能となる。しかし像形成ユニット自体が公転するため、クリーニングされた廃トナーが一時的に感光体に繰り返し付着し、また現像ローラからの離脱、付着を繰り返すため、感光体へのダメージやフィルミ
 ングが生じやすくなるし、現像の初期に於いて帯電の立ち上がり性が悪いと初期

カブリを誘発する。

また、この4色トナー画像の定着においては、カラートナーを混色させる必要がある。このとき、トナーの熔融不良が起こると、トナー画像表面又は内部に於いて光の散乱が生じて、トナー色素本来の色調が損なわれると共に重なった部分では下層まで光が入射せず、色再現性が低下する。従って、トナーには完全熔融特性を有し、色調を妨げないような透光性を有することが必要条件である。特にOHPを用いるカラー像によるプレゼンテーション機会の増加で、カラー像の透明性が重要視されている。

しかし、このような樹脂の構成ではより熔融特性を良くしようとするとき耐オフセット性が低下し、用紙にすべて定着するのではなく定着ローラ表面に付着してオフセットが生じてしまうため定着ローラに多量のオイル等を塗布しなければならず、取扱や、機器の構成が複雑になる。またポリプロピレンやポリエチレン等の離型剤を添加して耐オフセット性を向上させる方法もあるが、多量に添加しなければならず、上記シャープメルトの結着樹脂中ではその分散性が著しく低下し、色の濁りが生じて、色再現性が低下してしまう。

また、特開平5-119509号公報、特開平8-220808号公報においてカルナウバワックスを多量に添加することで色濁りを抑えて優れた定着性、耐オフセット性が得られている報告がなされている。

しかし、先にも述べたようにカルナウバワックス等を単に添加しただけでは、分散不良に伴う、地カブリ、感光体、現像ローラ、中間転写体へのフィルミングの発生、転写不良を誘発し、さらには廃トナーリサイクルプロセスに於いてはより、これらの現象が顕著になる。

そしてトナーは、上記した課題に対し、総合的に満足するものでなければならない。

25 発明の要旨

本発明は上記問題点に鑑み、異なる色を有する複数のトナー像を受像シートに転写、積層及び定着させてカラー像を形成する工程を包含する電子写真法において、オイルレス定着を行う場合やプロセス速度を広範囲に変化させる場合でも、定着性と耐オフセット性を両立出来、色再現性及び高画質のカラー像形成を可能

とする、結着樹脂、トナー及び電子写真装置を提供することを目的とする。

本発明は、トナーを調製するための結着樹脂であって、GPCクロマトグラムにおける分子量分布で分子量 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に分子量極大ピークを有し、かつ、高分子量領域に存在する成分として 3×10^4 以上の分子量成分を結着樹脂全体に対し5%以上含有する結着樹脂を提供する。

本発明は、GPCクロマトグラムにおける分子量分布が、分子量 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に分子量極大ピークを有し、 $3 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に分子量極大ピーク又はショルダーを有し、分子量 $3 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に存在する分子量極大ピーク又はショルダーが、上記結着樹脂を含むトナー組成物を混練し、混練時のエネルギーによりこの結着樹脂の高分子量を低分子量化することにより得られるものであるトナーを提供する。

本発明は、トナーを製造する方法において、上記結着樹脂を含むトナー組成物を提供する工程；及びこのトナー組成物を混練し、混練時のエネルギーにより結着樹脂の高分子量を低分子量化する工程；を包含する方法を提供する。

更に、本発明は、異なる色を有する複数のトナー像を受像シートに転写、積層及び定着させてカラー像を形成するための電子写真装置であって、トナーとして上述のものをを用いる電子写真装置を提供する。

本発明によれば、一定の分子量分布を有する結着樹脂を使用する構成で、せん断混練処理を施した後のトナーの分子量特性を適正範囲に設定することにより、さらにはその混練処理手法を結着樹脂の熱特性と整合を取れる条件での製造により、オイルレス定着を行う場合やプロセス速度を広範囲に変化させる場合でも、高透光性と耐オフセット性の両立を図ることが可能となる。

本発明のトナーは着色剤等の内添加剤の分散性が向上されており、均一な帯電分布を有する。

本発明のトナー及び電子写真装置では、接触式の一成分現像法に使用してもトナーの熱融着や凝集を生じず、また、高機能な結着樹脂を使用しても、樹脂特性を劣化させることなく添加剤の分散性を向上させ安定した現像性を維持出来る。また、導電性弾性ローラや、中間転写体を用いた電子写真方法で転写時の中抜けや飛び散りが防止され、高転写効率が得られ、高湿下での長期使用においても、

感光体、中間転写体のフィルミングが防止される。更に、廃トナーをリサイクルしても現像剤の帯電量、流動性の低下がなく、凝集物を生じず、長寿命化が図られ、リサイクル現像を可能とし、地球環境汚染防止と資源の再活用が可能となる。

図面の簡単な説明

5 図 1 は本発明の実施例で使用了電子写真装置の構成を示す断面図である。

図 2 は本発明の実施例で使用了電子写真装置の構成を示す断面図である。

図 3 は本発明の実施例で使用了中間転写ベルトユニットの構成を示す断面図である。

図 4 は本発明の実施例で使用了現像ユニットの構成を示す断面図である。

10 図 5 は本発明の実施例で使用了トナー溶融混練処理の概略斜視図である。

図 6 は本発明の実施例で使用了トナー溶融混練処理の平面図である。

図 7 は本発明の実施例で使用了トナー溶融混練処理の正面図である。

図 8 は本発明の実施例で使用了トナー溶融混練処理の断面図である。

15 図 9 a、図 9 b はそれぞれ本発明の結着樹脂及びトナーの分子量分布特性を示すグラフである。

図 10 a、図 10 b はそれぞれ本発明の結着樹脂及びトナーの分子量分布特性を示すグラフである。

図 11 a、図 11 b はそれぞれ本発明の結着樹脂及びトナーの分子量分布特性を示すグラフである。

20 図 12 a、図 12 b はそれぞれ本発明の結着樹脂及びトナーの分子量分布特性を示すグラフである。

図 13 a、図 13 b はそれぞれ本発明の結着樹脂及びトナーの分子量分布特性を示すグラフである。

25 図 14 a、図 14 b はそれぞれ本発明の結着樹脂及びトナーの分子量分布特性を示すグラフである。

図 15 a、図 15 b はそれぞれ本発明の結着樹脂及びトナーの分子量分布特性を示すグラフである。

図 16 は本発明の実施例のトナーの分子量分布特性を示すグラフである。

図中、符号 2 は中間転写ベルトユニットであり、符号 3 は中間転写ベルトであ

り、符号4は第1転写ローラであり、符号5は第2転写ローラであり、符号6は
テンションローラであり、符号11は感光体であり、符号12は第3転写ローラ
であり、符号17Bk、17C、17M及び17Yは像形成ユニットであり、符
号18は像形成ユニット群であり、符号21は像形成位置であり、符号22はレ
ーザ信号光であり、符号35はレーザビームスキャナ部であり、符号38はミラ
ーであり、符号308はキャリアであり、符号305は現像スリーブであり、符
号306はドクターブレードであり、符号307はマグネットロールであり、符
号314はクリーニングブレードであり、符号312はクリーニングボックスで
あり、符号311は廃トナーであり、符号313は廃トナー輸送管であり、符号
602はロール(RL1)であり、符号603はロール(RL2)であり、符号
604はロール(RL1)上に巻きついたトナーの熔融膜であり、符号605は
熱媒体の流入口であり、そして符号606は熱媒体の流出口である。

発明の詳細な説明

本発明において、トナーの構成材料である結着樹脂、着色剤、定着助剤とその
他必要に応じて添加される電荷制御剤等の内添剤を予備混合で均一乾式混合し、
そして熱により熔融混練して着色剤等の内添剤を結着樹脂中に分散し、冷却後粉
砕分級処理により所定の粒度分布とした着色微粒子であるトナー母体に、外添剤
を外添混合処理することでトナーが作成される。

従来、異なる色を有する複数のトナー像を受像シートに転写、積層及び定着さ
せてカラー像を形成する工程を包含する電子写真法に用いられるトナーでは、透
光性を確保するため、高分子量成分が少なく分子量分布の狭いシャープメルトな
結着樹脂を使用していた。

この構成では形成されたカラー像の透光性を確保できるが、オフセットが生じ
る。そのため定着ローラからトナーを剥離し易くするために、定着ローラの表面
にオイルを塗布する必要があった。さらにトナーにポリプロピレンや、ポリエチ
レン等の離型剤を添加して離型性を向上させる試みも為されている。しかし単に
離型剤を添加するだけでは、シャープメルトな結着樹脂、特にポリエステル樹脂
においては分散が非常に困難で、カブリ、感光体や現像ローラへのフィルミング、
帯電の立上がりの劣化、くり返し使用時における電荷量低下による画像濃度の低

下等の不都合が発生する。

デジタル高画質、高彩色再現性カラー化、定着ローラにオフセット防止用のオイルを使用しないで高透光性と耐オフセット性の両立を図ることができ、さらには廃トナーリサイクルの実現、中間転写体を使用した転写工程での高転写性、そして接触式一成分現像における現像ローラ及び供給ローラでの長期安定して使用可能ならしめることができるトナーが求められている。

本発明において、一定量以上の高分子量成分を含有する特定の結着樹脂に着色剤や定着助剤等の内添剤を混合し、強いせん断力のもと、混練することにより、結着樹脂の高分子量成分が低分子量化し、混練後のトナーが一定の分子量成分を具備することで、優れた特性を発揮することが見出された。

この混練による結着樹脂の高分子量成分が低分子量化する作用は、混練時に結着樹脂の高分子量成分の分子鎖の切断が生じているものと考えられる。エステル結合の部分における切断と考えられるが詳細は把握できていない。この結着樹脂の高分子量成分が低分子量化する作用が分子切断と推定できる。

それにより、混練時の内添剤の均一な分散性を実現でき、カラー画像における透光性を大きく向上できる。特に定着画像表面の平滑性を促進させ高画質のカラー像を得ることが可能となる。さらには定着時の複写用紙の定着ローラへの巻き付きを防止することができ、高透光性と耐オフセット性の両立、転写時の中抜けを防止することが可能となる。

定着ローラにオイル塗布することなくオフセットを防止することが可能となるばかりでなく、樹脂中の分散性が均一とでき、感光体へのフィルミングを防止できる。また長期間連続して使用しても中間転写体、現像ローラ、規制ブレードへのフィルミングを防止することが可能となる。

結着樹脂

結着樹脂は、GPCクロマトグラムにおける分子量分布で、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に分子量極大ピークを有し、かつ、高分子量領域に存在する成分として 3×10^4 以上の分子量成分を結着樹脂全体に対し5%以上有する樹脂から構成される。

この構成により後述する混練条件により、混練時のせん断力により高分子量成

分が低分子量化し、混練後のトナーの分子量が最適な分布となり、高透光性を阻害する高分子量成分を低分子量化できて、形成されるカラー像の高透光性が確保できると共に、低分子量化した高分子量成分によりオフセットを防止できる。

5 さらには着色剤、電荷制御剤又は定着助剤等の内添剤の分散性をより向上することが可能となる。

高分子量領域に存在する成分として 3×10^4 以上の分子量成分を結着樹脂全体に対し 5 % 以上含まないと、適正な混練が行われず、定着助剤が分散不良となり、保存安定性が低下し、またオフセットを防止できる効果がなくなる。

10 結着樹脂の分子量極大ピークが 2×10^3 より小さいと樹脂が軟弱になりすぎ、耐久性が低下すると共に混練時のせん断力がかからずに定着助剤の分散性が低下する。分子量極大ピークが 3×10^4 より大きいと、形成されるカラー像の透光性を低下させる要因となる。

15 また結着樹脂の分子量極大ピークは、好ましくはGPCクロマトグラムにおける分子量分布で、 $3 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$ の領域に存在する構成とすることである。更に好ましくは $4 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$ の領域に存在する構成である。

また高分子量領域に存在する成分として、好ましくは 1×10^5 以上の分子量成分を結着樹脂全体に対し 3 % 以上有することが好ましい。さらには高分子量領域に存在する成分として、 3×10^5 以上の分子量成分を結着樹脂全体に対し 0.5 % 以上有することが好ましい。

20 好ましくは高分子量領域に存在する成分として、 $8 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$ の分子量成分を結着樹脂全体に対し 3 % 以上有し、かつ 1×10^7 以上の成分は略含有しない構成が好ましい。

25 更に好ましくは、高分子量領域に存在する成分として、 $3 \times 10^5 \sim 9 \times 10^6$ の高分子量成分を結着樹脂全体に対し 1 % 以上有し、かつ 9×10^6 以上の成分は略含有しない構成である。

更に好ましくは、高分子量領域に存在する成分として、 $7 \times 10^5 \sim 6 \times 10^6$ の高分子量成分を結着樹脂全体に対し 1 % 以上有し、かつ 6×10^6 以上の成分は略含有しない構成である。

高分子量成分が多すぎると、あるいは巨大すぎると混練時に巨大分子量成分が

残留し、カラー像の透光性を阻害する。また樹脂自体の製造効率が低下する。現像ローラ供給ローラに不要な傷を付け画像に縦筋を生じさせる。

- 5 デジタル高画質化、高彩色再現性カラー化、接触式一成分現像における現像ローラ、供給ローラでの長期安定して使用可能ならしめるため、定着ローラにオフセット防止用のオイルを使用しないで高透光性と耐オフセット性の両立を図るため、さらには廃トナーリサイクルの実現、中間転写体を使用した転写工程での高転写性実現のため、超高分子量成分を有する結着樹脂を採用することが好ましい。

- 10 そのため結着樹脂として重量平均分子量 M_{wf} が10000～40万、重量平均分子量 M_{wf} と数平均分子量 M_{nf} の比 M_{wf}/M_{nf} を W_{mf} とすると、 W_{mf} が3～100、Z平均分子量 M_{zf} と数平均分子量 M_{nf} の比 M_{zf}/M_{nf} を W_{zf} とすると、 W_{zf} が10～2000、高化式フローテストによる1/2法による熔融温度（以下軟化点）が80～150℃、流出開始温度は80～120℃、樹脂のガラス転移点が45～65℃の範囲であるポリエステル樹脂を用いることが好ましい。

- 15 Z平均分子量は最もよく高分子量側のテーリング部における分子量の大きさと量を表し、混練時の内添剤の分散性、定着性、耐オフセット性に大きな影響を与える。 M_{zf} が大きいほど樹脂強度が増大し、熱熔融混練時の粘度が増大して、分散性が著しく向上する。カブリ、トナー飛散を抑えることが出来るとともに、高温低湿下、高湿下の環境変動を抑制できる効果が得られる。 M_{zf}/M_{nf} が大き
- 20 くすることは、超高分子量領域まで幅広く広がっているものである。

好ましくは M_{wf} が11000～40万、15000～40万であり、より好ましくは、 M_{wf} が10000～20万、 W_{mf} が3～30、 W_{zf} が10～500、軟化点が90～150℃、流出開始温度は85～115℃、ガラス転移点が52～59℃の範囲であるポリエステル樹脂を用いることが好ましい。

- 25 さらに好ましくは、 M_{wf} が10000～10万、 W_{mf} が3～10、 W_{zf} が10～100、軟化点が90～140℃、流出開始温度は85～110℃、ガラス転移点が53～59℃の範囲であるポリエステル樹脂を用いることが好ましい。

結着樹脂の M_{wf} が10000より小さく、 W_{mf} が3より小さく、 W_{zf} が

10より小さく、軟化点が80℃より小さく、流出開始温度が80℃より小さく、ガラス転移点が45℃より小さくとなると、混練時の着色剤又は定着助剤等の内添剤の分散性が低下し、カブリの増加や廃トナーリサイクル時の耐久性の悪化を招く。また混練時の混練ストレスが充分にかからず、分子量を適正值に維持できなくなる。さらには耐オフセット性、高温保存性の悪化、さらには廃トナーリサイクル時の特に高温高湿環境下で、クリーニングブレードや感光体へのフィルミ

5 ングが発生する。

結着樹脂の $M_w f$ が40万より大きく、 $M_n f$ が100より大きく、 $M_z f$ が2000より大きく、軟化点が150℃より大きく、流出開始温度が120℃より大きく、ガラス転移点が65℃より大きくとなると、機械の処理中の負荷が過大となる。生産性の極端な低下や、カラー画像での透光性の低下や、定着強度の低下につながる。

10

上記した結着樹脂を溶融混練処理において強い圧縮せん断力にて混練することで従来にない特性を発現することが可能となる。オイルを用いない定着でカラー

15 トナーの高い透光性と耐オフセット性を両立させることが出来る。つまり従来にない超高分子量成分を付与した結着樹脂を従来以上の強い圧縮せん断力により、超高分子量成分を低分子量化しそれにより高透光性が発現する。さらにはこの低分子量化した超高分子量成分の存在と均一に分散された定着助剤により耐オフセット性も満足できる。そして現像でのカブリの発生を抑えられ高画質化を図れる。

また超高分子量成分を有するため、混練時に高いせん断力がかかるため、着色剤がより均一に分散させることが可能となり、より透光性が良化し、高画質、高彩色再現性が得られる。

20

本発明に好適に使用される結着樹脂は、アルコール成分とカルボン酸、カルボン酸エステル及びカルボン酸無水物等のカルボン酸成分との重縮合によって得られるポリエステル樹脂である。

25

2価カルボン酸又は低級アルキルエステルとしては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸などの脂肪族二塩基酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸などの脂肪族不飽和二塩基酸、及び無水フタル酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸など

の芳香族二塩基酸、及びこれらのメチルエステル、エチルエステル等を例示することが出来る。この中でフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族二塩基酸及びそれらの低級アルキルエステルが好ましい。

3価以上のカルボン酸成分としては1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1,
5 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、
2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン
酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサトリカルボン酸、
1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキプロパン、テトラ
(メチレンカルボキシル)メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、
10 ピロメリット酸、エンポール三量体酸及びこれらの酸無水物、アルキル(炭素数
1~12)エステル等が挙げられる。

2価アルコールとしては、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコー
ル、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブ
チレングリコール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエ
チレングリコール、ジプロピレングリコール、ビスフェノールAエチレンオキサ
15 イド付加物、ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物、などのジオール、
グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンなどのトリオール、
及びそれらの混合物を例示することが出来る。この中でネオペンチルグリコール、
トチメチロールプロパン、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物、ビスフ
20 エノールAプロピレンオキサイド付加物が好ましい。

3価以上のアルコール成分としては、ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサ
ンテトロール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリ
トール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2,
5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-
25 メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロー
ルプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる。

また、ポリエステル樹脂をイソシアネート化合物と反応させ、ウレタン変性ポ
リエステルを含有することによりより高特性が得られる。ウレタン変性ポリエス
テル樹脂は高粘弾性として耐オフセット性を有効に機能する材料である。しかし

これをカラートナーとして使用する際はその高粘弾性により定着画像の平滑性が劣化し、高透明性が得にくくなる。透明性を得るためにイソシアネート化合物のモル当量を減らすと、耐オフセット性が低下する。そのため本構成の混練処理と組み合わせることで高透光性と耐オフセット性の両立を図ることが出来る。

用いられるイソシアネート化合物としてはヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等が挙げられる。

ウレタン変性ポリエステル樹脂はポリエステル樹脂単独、またはポリエステル樹脂を含む溶液にポリイソシアネートを、温度50～150℃において一括または分割して投入し、同温度で数時間反応させることにより得られる。

用いられるイソシアネート化合物の量は、ウレタン変性前のポリエステル樹脂の水酸基1モル当量あたり0.3～0.99モル当量が好ましい。より好ましくは0.5～0.95モル当量が好ましい。上記の量が、0.3未満となると耐オフセット性が低下し、0.99より大きくなると粘度上昇が著しく、攪拌が困難になる場合がある。

重合は公知の重縮合、溶液重縮合等を用いることが出来る。これによって耐塩ビマト性やカラートナーの色材の色を損なうことなしに、良好なトナーを得ることができる。

多価カルボン酸と多価アルコールの使用割合は通常、カルボキシル基数に対する水酸基数の割合(OH/COOH)で0.8～1.4が一般的である。

またポリエステル樹脂の酸価は1～100が好ましい。より好ましくは1～30である。1より小さいとワックスや電荷制御剤、顔料等の内添剤の分散性が低下する。100より大きくなると耐湿性が低下する。

樹脂の分子量は、数種の単分散ポリスチレンを標準サンプルとするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)によって測定された値である。

装置は、東ソー社製HPLC8120シリーズ、カラムはTSK gel super HM-H H4000/H3000/H2000(7.8mm径、150

mm×3)、溶離液THF(テトラヒドロフラン)、流量0.6ml/min、試料濃度0.1%、注入量20μL、検出器RI、測定温度40℃、測定前処理は試料をTHFに溶解後0.45μmのフィルターでろ過しシリカ等の添加剤を除去した樹脂成分を測定する。測定条件は、対象試料の分子量分布が、数種の分散ポリスチレン標準試料により得られる検量線における分子量の対数とカウント数が直線となる範囲内に包含される条件である。

また、結着樹脂の軟化点は、島津製作所のフローテスタ(CFT500)により、1cm³の試料を昇温速度6℃/分で加熱しながらプランジャーにより1.96×10⁶N/m²の荷重を与え、直径1mm、長さ1mmのダイから押し出して、このプランジャーのピストンストロークと温度との関係における昇温温度特性との関係から、ピストンストロークが立上がり始める温度が流出開始温度(Tfb)、曲線の最低値と流出終了点の差の1/2を求め、それと曲線の最低値を加えた点の位置における温度を1/2法における熔融温度(軟化点Tm)となる。

また樹脂のガラス転移点は示差走査熱量計を用い、100℃まで昇温し、その温度にて3分間放置した後、降温速度10K/minで室温まで冷却したサンプルを、昇温速度10K/minで昇温して熱履歴を測定した際に、ガラス転移点以下のベースラインの延長線とピークの立上がり部分からピークの頂点までの間での最大傾斜を示す接線との交点の温度を言う。

DSCによる吸熱ピークの融点は、島津製作所の示差熱量分析計DSC-50を使用した。5K/minで200℃まで昇温し、5分間保温10℃まで急冷後、15分間放置後5K/minで昇温させ、吸熱(融解)ピークから求めた。セルに投入するサンプル量は10mg±2mgとした。

定着助剤

定着助剤は、カラー像の受像シートに対する接着性を強化するとともに、受像シート上の画像表面での摩擦抵抗を減少させ、擦過によるトナーの受像シートからの剥離を抑えて定着性を向上させる作用を奏する。また熱定着ローラとの離型作用を有し、耐オフセット性に有効に作用を奏する。

また、トナー組成物を混練するために2本ロールの間に投入する際に構成成分、

特に電荷制御剤や顔料等の飛散や舞上がりが生じ易い。そのため、組成の変動や装置周辺へのコンタミが生じる。しかし、トナー組成物に定着助剤を配合することにより成分の飛散や舞上がり著しく減少する。定着助剤は電氣的又は物理的に電荷制御剤や顔料を抱き込み、それらの飛散を防止していると考えられる。

5 定着助剤として好ましい材料としては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、モンタンワックス及びその誘導体、フィッシャートロプッシュ法による炭化水素系ワックス及びその誘導体、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンワックス、カルウナバワックス、キャンデリラワックス、ラノリン、木ろう、みつろう、オゾケライト、セレシン、ライスワックス、メドウフ
10 オーム油誘導体又はホホバ誘導体等の植物系ワックス、脂肪族アミド、脂肪酸エステル、ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、パルミチン酸亜鉛、等の高級脂肪酸或いはその金属物、エステル等の誘導体、フッ素を含有する重合体が適切な材料である。一種類又は二種類以上組み合わせての使用も可能である。

15 その中でフィッシャートロプッシュ法による炭化水素系ワックス、フッ素を含有する重合体、脂肪族アミド、脂肪酸エステル、メドウフォーム油誘導体又はホホバ誘導体がより適切な材料である。

脂肪族アミド系の定着助剤としては、パルミチン酸アミド、パルミトレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、アラキジン酸アミド、エイコ
20 セン酸アミド、ベヘニン酸アミド、エルカ酸アミド、リグリノセリン酸アミド等の炭素数16～24を有する飽和または1個の不飽和の脂肪族アミドである。

さらにはメチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、プロピレンビスステアリン酸アミド、ブチレンビスステアリン酸アミド、メチレン
25 ビスオレイン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、プロピレンビスオレイン酸アミド、ブチレンビスオレイン酸アミド、メチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、プロピレンビスラウリン酸アミド、ブチレンビスラウリン酸アミド、メチレンビスミリスチン酸アミド、エチレンビスミリスチン酸アミド、プロピレンビスミリスチン酸アミド、ブチレンビスミリスチン酸アミド、メチレンビスパルミチン酸アミド、エチレンビスパルミチン酸アミド、ブ

ロピレンビスパルミチン酸アミド、ブチレンビスパルミチン酸アミド、メチレン
ビスパルミトレイン酸アミド、エチレンビスパルミトレイン酸アミド、プロピレ
ンビスパルミトレイン酸アミド、ブチレンビスパルミトレイン酸アミド、メチレ
ンビスアラキジン酸アミド、エチレンビスアラキジン酸アミド、プロピレンビス
アラキジン酸アミド、ブチレンビスアラキジン酸アミド、メチレンビスエイコセ
ン酸アミド、エチレンビスエイコセン酸アミド、プロピレンビスエイコセン酸ア
ミド、ブチレンビスエイコセン酸アミド、メチレンビスベヘニン酸アミド、エチ
レンビスベヘニン酸アミド、プロピレンビスベヘニン酸アミド、ブチレンビスベ
ヘニン酸アミド、メチレンビスエルカ酸アミド、エチレンビスエルカ酸アミド、
プロピレンビスエルカ酸アミド、ブチレンビスエルカ酸アミド等の飽和または1
～2 価の不飽和の脂肪酸のアルキレンビス脂肪酸アミド系の定着助剤が好ましい。

また脂肪族アミド系とアルキレンビス脂肪酸アミド系を3 : 7～7 : 3の割合
で定着助剤を構成することにより、定着画像の表面平滑性を改善できる。

さらにはカラー画像の高透光性と耐オフセット性の両立をより優れたものとし
ることができる。そのときの融点は脂肪族アミド系よりもアルキレンビス脂肪酸
アミド系の方が高いことが必要である。アルキレンビス脂肪酸アミド系の融点が
低くなると耐オフセット性が低下するのみでなく、樹脂自体が低軟化の状態とな
り粉砕時の過粉砕が進み、微粉が増大し生産性の低下につながる。

特に脂肪族アミド系は低融点材料であるため、樹脂への相溶化が進むと樹脂自
体が可塑化され、耐オフセット性、保存安定性が低下し、さらには長期使用中に
転写の中抜けが悪化する。そのため脂肪族アミド系よりも高融点材料のアルキレ
ンビス脂肪酸アミド系とを組み合わせることで、樹脂自体の可塑化が抑
えられ、脂肪族アミド系の高透光性と表面平滑性の効果を失うことなく長期使用
時の転写の中抜けを防止でき、耐オフセット性、保存安定性を維持することがで
きる。

脂肪酸エステルとしては直鎖脂肪酸と直鎖アルコールからエステル反応で合成
される。パルミチン酸ドデシル、パルミチン酸テトラデシル、パルミチン酸ペン
タデシル、ステアリン酸ドデシル、ステアリン酸テトラデシル、ステアリン酸ヘ
キサデシル、ステアリン酸オクタデシル、ベヘン酸ドコシル、ベヘン酸ブチル、

ベヘン酸ヘキシル等がある。

融点が70～145℃が好ましい。より好ましくは70～110℃、さらに好ましくは75～95℃である。添加量は結着樹脂100重量部に対し0.5～10重量部が好ましい。融点が70℃より小さくとなると樹脂中での分散性が低下し、感光体へのフィルミングが発生しやすくなる。融点が145℃より大きくなると定着画像表面の平滑性が低下し、透光性を悪化させる。また樹脂中の分散性が悪化し、カブリが増大する。また添加量が10重量部より多くなると保存安定性が悪化する。添加量が0.5重量部より少なくなると機能が発揮し得ない。これによりカラー画像における透光性を改善すると共にローラへの耐オフセット性を向上させることが可能となる。

また定着助剤として使用するメドウフォーム油誘導体又はホホバ誘導体としては、メドウフォーム油、原名リムナンテスアルバはフウロウ目リムナンテス科に属するメドウフォームの種子を採取し、圧搾して得られるトリグリセライドである。エイコセン酸を多く含有し、C20以上の長鎖脂肪酸を含み、22:1の脂肪酸には、エルシン酸とその異性体がある。不飽和脂肪酸のほとんどがモノエン酸であり、不飽和度低く、酸化安定性はよい。

ホホバ油はホホバの実から採取される不飽和高級脂肪酸とアルコールのろうエステル系ワックスである。その炭素数はC40とC42がほとんどである。圧搾によって得た粗ろうは、液体で、精製すると無色透明になる。

メドウフォーム油誘導体としては、メドウフォーム油脂肪酸、メドウフォーム油脂肪酸の金属塩、メドウフォーム油脂肪酸エステル、水素添加メドウフォーム油、メドウフォーム油アミド、ホモメドウフォーム油アミド、メドウフォーム油トリエステル、エポキシ化メドウフォーム油のマレイン酸誘導体、メドウフォーム油脂肪酸多価アルコールエステルのイソシアネート重合物、ハロゲン化変性メドウフォーム油が好ましい材料である。これらは1種又は2種以上組み合わせての使用が可能である。

メドウフォーム油をけん化分解して得られるメドウフォーム油脂肪酸は18～22個の炭素原子を有する脂肪酸からなる。その金属塩はナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、バリウム、亜鉛、鉛、マンガン、鉄、ニッケル、コ

バルト、アルミニウムなどの金属塩が使用することが出来る。

メドウフォーム油脂肪酸エステルとしては例えば、メチル、エチル、ブチルやグリセリン、ペンタエリスリトール、ポリプロピレングリコール、トリメチロールプロパンなどのエステルであり、特に、メドウフォーム油脂肪酸ペンタエリスリトールモノエステル、メドウフォーム油脂肪酸ペンタエリスリトールトリエステル、メドウフォーム油脂肪酸トリメチロールプロパンエステルなどが好ましい。

さらには、メドウフォーム油脂肪酸とグリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン等の多価アルコールとのエステル化反応物を、トリレンジイソシアネート (TDI)、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート (MDI)、等のイソシアネートで架橋して得られるメドウフォーム油脂肪酸多価アルコールエステルのイソシアネート重合物も好ましく使用できる。

水素添加メドウフォーム油はメドウフォーム油に水素添加して不飽和結合を飽和結合としたものである。極度水素添加したものが好ましい。

メドウフォーム油アミドはメドウフォーム油を加水分解した後、エステル化することにより脂肪酸メチルエステルとし、その後、濃アンモニア水と塩化アンモニウムとの混合物と反応して得られる。さらにこれに水素添加することにより融点を調節することが可能となる。また加水分解する前に水素添加することも可能である。融点が75～120℃の物が得られる。ホモメドウフォーム油アミドは、メドウフォーム油を加水分解後還元してアルコールとした後、ニトリルを経て得られる。

ホホバ油誘導体としては、ホホバ油脂肪酸、ホホバ油脂肪酸の金属塩、ホホバ油脂肪酸エステル、水素添加ホホバ油、ホホバ油アミド、ホモホホバ油アミド、ホホバ油トリエステル、エポキシ化ホホバ油のマレイン酸誘導体、ホホバ油脂肪酸多価アルコールエステルのイソシアネート重合物、ハロゲン化変性ホホバ油が好ましい材料である。これらは1種又は2種以上組み合せての使用が可能である。

ホホバ油をけん化分解して得られるホホバ油脂肪酸は18～22個の炭素原子を有する脂肪酸からなる。その金属塩はナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、バリウム、亜鉛、鉛、マンガン、鉄、ニッケル、コバルト、アルミニウムなどの金属塩が使用することが出来る。

ホホバ油脂肪酸エステルとしては例えば、メチル、エチル、ブチルやグリセリン、ペンタエリスリトール、ポリプロピレングリコール、トリメチロールプロパンなどのエステルであり、特に、ホホバ油脂肪酸ペンタエリスリトールモノエステル、ホホバ油脂肪酸ペンタエリスリトールトリエステル、ホホバ油脂肪酸トリメチロールプロパンエステルなどが好ましい。

さらには、ホホバ油脂肪酸とグリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン等の多価アルコールとのエステル化反応物を、トリレンジイソシアネート (TDI)、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート (MDI)、等のイソシアネートで架橋して得られるホホバ油脂肪酸多価アルコールエステルのイソシアネート重合物も好ましく使用できる。

水素添加ホホバ油はホホバ油に水素添加して不飽和結合を飽和結合としたものである。極度水素添加したものが好ましい。

ホホバ油アミドはホホバ油を加水分解した後、エステル化することにより脂肪酸メチルエステルとし、その後、濃アンモニア水と塩化アンモニウムとの混合物と反応して得られる。さらにこれに水素添加することにより融点を調節することが可能となる。また加水分解する前に水素添加することも可能である。融点が75～120℃の物が得られる。ホモホホバ油アミドは、ホホバ油を加水分解後還元してアルコールとした後、ニトリルを経て得られる。

また、ホホバ油トリエステルは、ホホバ油をエポキシ化し、水和開環後、有機酸、脂肪酸でアシル化することで得られる。

添加量としてはトナー100重量部に対して0.1～20重量部が好ましい。0.1重量部より小さいと、定着性、耐オフセット性の効果が得られず、20重量部より大きいと貯蔵安定性が低下することや、過粉碎等の粉碎性に課題が生じる。融点は40～130℃の範囲が好ましく、より好ましくは45～120℃、さらに好ましくは50～110℃である。40℃以下となると保存安定性が低下し、130℃以上では定着性、耐オフセット性等の定着性機能が低下する。

またGPCにおける分子量において、 M_n が100～5000、 M_w が200～10000、 M_w/M_n が8以下、 M_z/M_n が10以下のものが好ましい。より好ましくは M_n が100～5000、 M_w が200～10000、 M_w/M

nが7以下、 M_z/M_n が9以下、さらに好ましくは M_n が100~5000、 M_w が200~10000、 M_w/M_n が6以下、 M_z/M_n が8以下である。 M_n が100より小、 M_w が200より小さいと保存安定性が悪化する。 M_n が5000より大、 M_w が10000より大、 M_w/M_n が8より大、 M_z/M_n が10より大きいと、定着性、耐オフセット性等の定着性機能が低下する。

フィッシュヤートロブッシュ法による炭化水素系ワックスとしては、サゾールワックスで、微粒子タイプ、酸化タイプがが好ましい。密度は 0.93 g/cm^3 以上、数平均分子量(M_n)が300~1000、重量平均分子量(M_w)が500~3500、 M_w/M_n が5以下である。融点が $85\sim 120^\circ\text{C}$ のものが好ましい。分子量が大きく融点が高くなると、分散性が低下し、また耐オフセット性が低下する。分子量が小さく融点が低くなると、保存安定性が低下する。

フッ素を含有する低分子量ポリオレフィンとしては、 25°C における比重が1.05以上、示差走査熱量測定において昇温時の接線融点温度(昇温時の吸熱開始時の立上がり曲線の接線と、立ち上がった後のピークに向かう曲線の接線との交点を接線融点温度とする)が $70\sim 140^\circ\text{C}$ 、かつピーク温度が $73^\circ\text{C}\sim 148^\circ\text{C}$ 、ピーク温度と接線融点温度の差が20 K以下であることが好ましい。

より好ましくは、 25°C における比重が1.08以上、昇温時の接線融点温度が $75\sim 135^\circ\text{C}$ 、かつピーク温度が $78^\circ\text{C}\sim 143^\circ\text{C}$ 、ピーク温度と接線融点温度の差が18 K以下であることが好ましい。

さらに好ましくは、 25°C における比重が1.1以上、昇温時の接線融点温度が $78\sim 132^\circ\text{C}$ 、かつピーク温度が $81^\circ\text{C}\sim 140^\circ\text{C}$ 、ピーク温度と接線融点温度の差が16 K以下であることが好ましい。

比重が1.05より小さいと、フッ素比率が減少して耐オフセット効果が低下する。

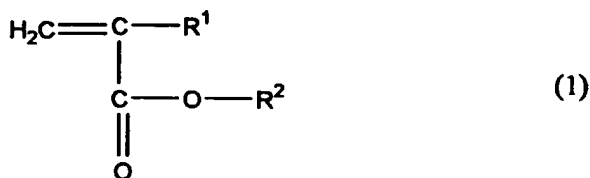
接線融点温度が 70°C より小さいと、保存性が悪化して熱凝集を起こしやすくなる。また感光体にや中間転写体や現像ローラにフィルミングを生じる。接線融点温度が 140°C より大きいと、耐オフセット効果が低下するとともに、分散性が低下し廃トナー量の増大、カブリが増大する。

ピーク温度が 73°C より小さいと、保存性が悪化して熱凝集を起こしやすくな

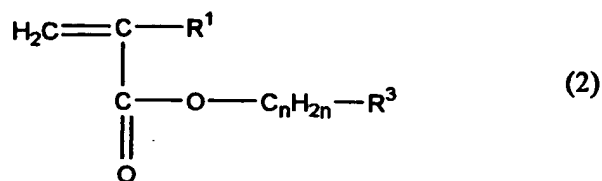
る。また感光体にや中間転写体や現像ローラにフィルミングを生じる。ピーク温度が148℃より大きいと、耐オフセット効果が低下するとともに、分散性が低下し廃トナー量の増大、カブリが増大する。

- 5 ピーク温度と接線融点温度の差が20Kより大きいと、ピーク温度以下の低温度融解成分が多く含むようになるため、混練時の分散性が低下し、廃トナー量の増大、カブリの増加を招く。また感光体にや中間転写体や現像ローラにフィルミングを生じやすくなる。

- 10 フッ素を含有する低分子量ポリオレフィンとしては、オレフィンとテトラフルオロエチレンの共重合体、部分フッ素添加又は極度フッ素添加したホホバ油又はメドウフォーム油、テトラフルオロエチレンと下記化学式(1)及び/又は式(2)で示されるアクリル酸エステルとの共重合体、テトラフルオロエチレンとオレフィンと式(1)及び/又は式(2)で示されるアクリル酸エステルとの共重合体が適合する材料である。これらは単体で又は混合して使用しても良い。



- 15 [式中、R¹は水素原子又は炭素数3までのアルキル基であり、R²は炭素数16～25のアルキル基である。]



- [式中、R¹は上記と同意義であり、R³は炭素数1～5のアルキル基であり、nは1～5の整数である。]

- 20 フッ素添加メドウフォーム油はメドウフォーム油にフッ素添加して不飽和結合を飽和結合としたものである。極度又は部分フッ素添加したものが好ましい。

フッ素添加ホホバ油はホホバ油にフッ素添加して不飽和結合を飽和結合としたものである。極度又は部分フッ素添加したものが好ましい。

添加量としてはトナー 100 重量部に対して 0.1～20 重量部が好ましい。0.1 重量部より小さいと、定着性、耐オフセット性の効果が得られず、20 重量部より大きいと貯蔵安定性が低下することや、過粉碎等の粉碎性に課題が生じる。

- 5 また、ポリテトラフルオロエチレンの微粒子とポリオレフィン微粒子の混合体で、ポリテトラフルオロエチレン微粒子の粒径が 0.1～2 μm 、ポリオレフィン微粒子の粒径が 2～8 μm で、ポリテトラフルオロエチレン微粒子の粒径がポリオレフィン微粒子の粒径に対し 1/3 以下であって、ポリオレフィン微粒子の表面に前記ポリテトラフルオロエチレン微粒子を混合付着させた混合体も好ましい。
- 10

- ポリテトラフルオロエチレン微粒子の粒径が 0.1 μm より小さく、ポリオレフィン微粒子の粒径が 2 μm より小さいと生産性が低下しコストアップの要因となる。ポリテトラフルオロエチレン微粒子の粒径が 2 μm より大きく、ポリオレフィン微粒子の粒径が 8 μm より大きいと耐オフセット性が悪化し、透光性も低下する。ポリテトラフルオロエチレン微粒子の粒径がポリオレフィン微粒子の粒径に対し 1/3 より大きくなると、ポリテトラフルオロエチレン微粒子とポリオレフィン微粒子の密着性が低下し、トナーとの添加混合時に分離し、相乗効果がなくなり、耐オフセット性が悪化する。
- 15

- 高解像度化の目的としてトナー粒径をより小粒径化、よりシャープな粒度分布化が要求される。またこのときトナーに添加する定着助剤の粒径とトナーの粒径の関係が現像性、帯電性、フィルミング性に寄与している。つまり、トナー粒径に対して定着助剤が一定域での粒径を有しないと、フィルミング等の不具合が生じたり、耐オフセット性が有効に作用しなくなる。
- 20

- そのため粒度分布を一定の設定値に設定する必要がある。つまりトナーの体積平均粒径を TP、定着助剤の体積平均粒径を FP とすると FP/TP が 0.3 以上で、0.9 以下を満たす範囲に粒径を設定することである。
- 25

0.3 より小さくなると定着時の耐オフセット効果が低下し、非オフセット温度域が狭いものとなってしまう。0.9 より大きいと、転写時に感光体上に残留する未転写トナーをクリーニングする際の負荷により感光体にフィルミングしや

すくいなる。また現像ローラ上でトナー層を薄層に形成する際にローラの汚染がよりひどくなる。また廃トナーリサイクルの際に未転写トナーにトナーから脱離した定着助剤が残りやすくなり、これを現像に再度戻すことにより、現像剤中で帯電が変動し、画質が維持できないことが生じる。また長期繰返し使用によりトナーが過帯電し画像濃度の低下が生じる。

トナーの体積平均粒径は $3 \sim 11 \mu\text{m}$ で、好ましくは $3 \sim 9 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $3 \sim 6 \mu\text{m}$ である。 $11 \mu\text{m}$ より大きいと、解像度が低下し高画質が得られず、 $3 \mu\text{m}$ より小さいと、トナーの凝集が強くなり地カブリが増大する。

これらの定着助剤を添加する結着樹脂が一定の分子量分布を有し、さらに混練処理されたトナーが一定の分子量分布値を有することで分散性がより均一なものとなり、定着性、耐久性等の特性が向上する。

従来の1山の分子量分布をしているシャープメルトの樹脂がほぼ完全溶解する低分子量のカラートナーに対して使用することは、感光体や他の部材へのフィルミングが発生しやすくなる。

これは低軟化のシャープメルト樹脂と併用して使用した結果、現像やクリーニングでのストレスに対しより弱くなってしまったものと思われる。また耐オフセット性も向上しない。

そのため上述の結着樹脂と組み合わせて使用することで、定着ローラにオフセット防止用のオイルを使用することなく高透光性と耐オフセット性の両立を図ることができる。特にこの時耐オフセット性のみならず紙の定着ローラへの巻付きを防止する必要がある、上記した定着助剤の添加により耐オフセット性ととともに紙の定着ローラへの巻付きを防止することができる。

さらには感光体や他の部材へのフィルミングが発生しにくい。高温高湿や低温低湿下での帯電特性、トナーの粉体流動性も安定しており、トナー用の機能性材料として適正な材料である。

その他の内添剤

また本発明ではトナーの電荷制御の目的で結着樹脂に電荷制御剤を配合する。好ましい材料としてはサリチル酸誘導体の金属塩、ベンジル酸誘導体の金属塩、フェニルボレイト4級アンモニウム塩が好適に使用される。金属は亜鉛、ニッケ

ル、銅、クロムが好適である。添加量は結着樹脂100重量部に対し、0.5～5重量部が好ましい。より好ましくは1～4重量部、さらに好ましくは3～4重量部である。

本発明に使用される顔料としては、カーボンブラック、鉄黒、グラファイト、
5 ニグロシン、アゾ染料の金属錯体、C. I. ピグメント・イエロー1, 3, 7
4, 97, 98等のアセト酢酸アリールアミド系モノアゾ黄色顔料、C. I. ピ
グメント・イエロー12, 13, 14, 17等のアセト酢酸アリールアミド系ジ
スアゾ黄色顔料、C. I. ソルベントイエロー19, 77, 79, C. I. ディ
10 スパース・イエロー164, C. I. ピグメント・レッド48, 49:1, 5
3:1, 57, 57:1, 81, 122, 5等の赤色顔料、C. I. ソルベン
ト・レッド49, 52, 58, 8等の赤色染料、C. I. ピグメント・ブルー1
5:3等のフタロシアニン及びその誘導体の青色染料が1種又は2種類以上で
配合される。添加量は結着樹脂100重量部に対し、3～8重量部が好ましい。

また本発明では黒トナーに対しては磁性体を添加して磁性トナーとすることも
15 可能である。磁性体微粉末は鉄、コバルト、ニッケル、マンガン、マグネタイト
などの強磁性体を示す金属、合金またはこれらの金属を含む化合物が好適に用い
られる。磁性体微粉末の形状は球形状又は八面体形状のものが好ましい。そして
平均粒径が0.02～2.0 μ mでかつ25%残留径D₂₅と75%残留径D₇₅
20 の比D₂₅/D₇₅が1.3～1.7の範囲内であり、窒素吸着によるBET
比表面積は0.5～80m²/gであり、電気抵抗が10²～10¹¹ Ω cmであり、
バルク密度が0.3～0.9g/cm³かつ圧縮率は30～80%であり、アマ
ニ油吸油量が10～30(ml/100g)であり、残留磁化が5～20emu
/g、飽和磁化が40～80emu/gである磁性体微粉末からなる金属酸化物
25 微粉末をトナーに添加することで、より帯電性を安定化でき、廃トナーリサイク
ル性を向上できるとともに、転写性が改善される。特に廃トナーリサイクル時の
帯電の安定化、フィルミングの防止、低湿下での連続使用時の帯電の維持性に効
果がある。

磁性体微粉末の平均粒径は0.02～2.0 μ m、かつD₂₅/D₇₅が1.
3～1.7であることが好ましい。好ましくは平均粒径が0.05～1.0 μ m、

比 D_{25}/D_{75} が1.3~1.6、更に好ましくは平均粒径が $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、比 D_{25}/D_{75} が1.3~1.5である。

磁性体微粉末の粒径が $0.02 \mu\text{m}$ より小、または比 D_{25}/D_{75} が1.3未満では、小粒径粒子の割合が高くなり凝集性が強く、混合時の分散性が向上せず、添加の効果が発揮できない。磁性体微粉末の粒径が $2.0 \mu\text{m}$ より大、または比 D_{25}/D_{75} が1.7より大きいと、大粒径粒子の割合が高くなるとともに、粒度分布の幅が広くなり、大粒径粒子の割合、小粒径粒子の割合がともに多くなり、分散性が上がらず、画質不良が発生したり、感光体への傷等が増大する。走査型電子顕微鏡にて写真を撮影し、無作為に100粒子を選択し、その粒子径を測定した。

磁性体微粉末の窒素吸着によるBET比表面積は $0.5 \sim 80 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。より好ましくは $2 \sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $10 \sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$ 、よりさらに好ましくは、 $18 \sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$ 範囲にあるものがより好ましい。 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ より小さいとトナーからの離脱が起こり、混練性が低下することとともに、超高分子量成分の低分子量化を妨げる。 $80 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きくなると粒子の凝集が強くなり混合時の分散が不均一となり、現像性、トナー濃度制御安定性に対する効果が得にくい。BET比表面積は島津製作所製Flow Sorb II 2300を使用して測定した。

磁性体微粉末の抵抗は $10^2 \sim 10^{11} \Omega \text{ cm}$ のものが好ましい。好ましくは $10^5 \sim 10^{10} \Omega \text{ cm}$ 、より好ましくは $10^6 \sim 10^9 \Omega \text{ cm}$ のものが好ましい。低抵抗の粉体では高湿下において帯電量の低下が大きく、カブリトナー飛散が増大する。高抵抗になると高温低湿下での過帯電を抑制する効果が弱くなる。

体積電気抵抗の測定は、底面が内径 20 mm の電極からなり、側壁が絶縁材料からなる円筒状容器に 1 ml の磁性粒子材料を入れた後、被検材料の上に直径 20 mm 弱で重さ 100 g の電極板を乗せ、1時間放置した後、両電極間に 100 V の直流電圧を印加して、印加後1分後の電流値を測定して算出した。

磁性体微粉末のバルク密度が $0.3 \sim 0.9 \text{ g}/\text{cm}^3$ で、かつ圧縮率は $30 \sim 80\%$ が好ましい。より好ましくはバルク密度が $0.4 \sim 0.9 \text{ g}/\text{cm}^3$ で、かつ圧縮率は $40 \sim 70\%$ が好ましい。更に好ましくはバルク密度が $0.5 \sim 0.$

9 g / c m³で、かつ圧縮率は45～65%が好ましい。バルク密度が0.9 g / c m³より大、圧縮率が30%より小さくなると、高湿下に放置すると現像剤自体の密度が詰まりやすくなり、逆に高湿下でのトナー濃度制御が不安定になり、オーバートナーに走る。バルク密度が0.3 g / c m³より小、圧縮率が80%より大きくなると、粒子の凝集が大きくなり、均一な混合を妨げる結果となり、高温低湿下での過帯電の抑制効果がなくなる。バルク密度、圧縮率はホソカワミクロン社製パウダーテストにて測定した。圧縮率はゆるみ比重であるバルク密度とタップ密度との差をタップ密度で割ったものに100を乗じたものである。磁性体微粉末は解砕処理されることも好ましい。高速回転子を具備している機械式粉砕機や、加圧ローラを具備している加圧分散機によって行われるのが好ましい。磁性体微粉末のアマニ油吸油量が10～30 (ml / 100 g) になるものが好ましい。上記した圧縮度、バルク密度と同様な効果が得られる。J I S K 5 1 0 1 - 1 9 7 8 にて測定した値である。

また、1 (k O e) の磁界の下で、磁性体微粉末の残留磁化が5～20 e m u / g、飽和磁化が40～80 e m u / g であることが好ましい。この微粉末を添加することで、特に高湿下での感光体上のカブリ低減に効果があることが判明した。感光体にカブリとして付着するトナーが磁性体添加によりトナー表面に磁性体微粉末の穂立つ状態になり、これによるかきとり効果により回収され、カブリが低減されるものと思われる。

トナーに添加される磁性体微粉末の表面をチタン系カップリング剤、シラン系カップリング剤、エポキシシランカップリング剤、アクリルシランカップリング剤、又はアミノシランカップリング剤により表面処理されることも好ましい。例えばイソプロピルトリイソステアロイルチタネート、テトラブトキシチタン、イソプロピルトリス (ジオクチルパイロホスフェート) チタネート、イソプロピルトリ (N-アミノエチル-アミノエチル) チタネート、テトラオクチルビス (ジトリデシルホスファイト) チタネート、ビス (ジオクチルパイロホスフェート) オキシアセテートチタネート、ビス (ジオクチルパイロホスフェート) エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート等

のチタネート系カップリング剤、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -（3，4エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプチプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン等のシラン系カップリング剤、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランのアクリルシランカップリング剤や、 β -エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシランのエポキシシランカップリング剤、N- β アミノエチル γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β アミノエチル γ -アミノプロピルメチルジトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル γ -アミノプロピルトリメトキシシランのアミノシランカップリング剤が表面処理される。例えば、磁性体に気化したシランカップリング剤を反応させる乾式処理、又は磁性体を溶媒中に分散させシランカップリング剤を滴下反応させる湿式法等一般に知られた方法で処理することが出来る。磁性体のトナーへの添加量は20～70wt%が好適である。

トナーの製造方法

本発明のトナーは予備混合処理、熔融混練処理、粉碎分級処理、外添処理の工程を経て作成される。

予備混合処理は、結着樹脂とこれに分散させるべき内添剤を攪拌羽根を具備したミキサなどにより均一分散する処理である。ミキサとしては、スーパーミキサ（川田製作所製）、ヘンシェルミキサ（三井三池工業製）、PSミキサ（神鋼パ
ンテック製）、レーディゲミキサ等の公知のミキサを使用する。

図5にトナー熔融混練処理の概略斜視図を、図6に平面図、図7に正面図、図8に右側面図を示す。601はトナー原料の定量供給機、602はロール（RL1）、603はロール（RL2）、604はロール（RL1）上に巻きついたトナーの溶融膜、602-1はロール（RL1）の前半部（原料の搬送方向の上流

部、IN側)、602-2はロール(RL2)の後半部(原料の搬送方向の下流部、OUT側)、605はロール(RL1)の前半部602-1を加熱するための熱媒体の流入口、606はロール(RL1)の前半部602-1を加熱した熱媒体の流出口、607はロール(RL1)の後半部602-2を加熱するための熱媒体の流入口、608はロール(RL1)の後半部602-2を加熱した熱媒体の流出口、609はロール(RL2)603を加熱又は冷却するための熱媒体の流入口、610はロール(RL2)603を加熱又は冷却した熱媒体の流出口、611はロール表面のスパイラル状の溝で深さは2~10mm程度、612はロール間で形成されるトナー溜りである。

611の螺旋状の溝はトナーの混練時に材料が原料投入部の右端から排出部の左端にスムーズに搬送されるに好ましいものである。

定量供給機601から原料供給フィーダ613を伝わりながら開口部614からトナー原料が矢印615のようにロール(RL1)602-1側の端部付近に落下させる。供給フィーダの開口部の長さは616で表させる。この長さはロール半径の $1/2 \sim 4$ 倍の長さが好ましい。短いと落下させる材料が熔融する前に2本のローラの間から下に落下する量が急増する。長すぎると原料フィーダでの搬送途中で原料が分離して均一な分散が得られない。供給フィーダは振動式、スクリュウ式が好ましい。特にスクリュウ式がよい。振動式だと搬送途中で混合された材料が分離しやすく均一性が損なわれる。

また落下位置は図8に図示するようにロール(RL1)602の2本のロールが最近接する点から $20^\circ \sim 80^\circ$ の範囲の地点に落下させる。 20° よりも小さい角度であると2本のロールの間から落下する量が急増する。 80° 以上であると落下させる際、トナー粉末の舞上りが多くなり周辺を汚染する。

またカバー617は開口部長さ616よりも広い領域をカバーできるように設置する。図7ではカバーの図示は省略している。

原料供給フィーダ613を伝わりながら開口部614から落下したトナー原料はロール(RL1)602-1の熱とロール(RL2)603との圧縮せん断力により樹脂が熔融し、ロール(RL1)の前半部602-1に巻付くようになる。その状態がロール(RL1)の後半部602-2の端部にまで広がり、ロール

(RL1)の前半部602-1よりも低い温度で加熱されたロール(RL2)の後半部602-2から剥離される。なお、上記処理の間、ロール603は室温以下に冷却されている。ロール(RL1)602とロール(RL2)603のクリアランスは0.05~1.0mmが好ましい。より好ましくは0.1~0.25mmである。これによりよりせん断力作用が強まり、良好な混練性が得られる。0.05mm以下では機械的ストレスが大きく機械へのダメージが大きくなる。1.0mm以上ではロール間での落下量が多くなりまた、せん断力が弱くなり、分散性が著しく低下する。

例えば、原料投入量は10kg/h、ロール(RL1)(RL2)の直径は140mm、長さは800mm、クリアランス0.1mm、供給フィーダはスクリュウ式で行うことができる(実施例)。

高せん断力による混練により、より定着性、現像性、耐久性等の特性が向上する。

そのロールの温度設定及び温度勾配、回転数及び負荷電流の混練条件と結着樹脂の軟化点、流出開始温度、ガラス転移点を最適な条件で処理することにより向上する。

2本ロールの回転数比を1.1倍から2.5倍の範囲内で行うことにより混練時に適切なせん断力が生じ、結着樹脂の低分子量化が適切に行われる。その結果、定着助剤の分散性が向上し、定着性、現像性が向上する。つまり加熱してトナーを熔融し巻き付ける側のロール(RL1)の回転比を高くする構成である。1.1倍以下であると適切なせん断力が生じず、定着助剤の分散性が向上せず、透光性が悪化する。逆に2.5倍以上であると、生産性が急激に低下し、また分散性が向上せず、現像性の悪化を招く。

またこのときの2本のロールにかかる負荷電流値の比を1.25~1.0の範囲となる、つまりトナーが熔融し巻き付く側のロール(RL1)の負荷が高くなるような条件で混練することで、適切なせん断力が加わりより内添剤の分散性が向上する。この範囲よりも小さいと分散性が向上せず、透光性が悪化する。また生産性も低下する。逆にこの範囲よりも大きいと、ローラにかかる負荷が大きくなりすぎ、超高分子量成分がより低分子量化しすぎるため、耐オフセット性が低下

し、オフセットが発生するようになる。

一方のロール（RL1）において、原料を供給する前半部（IN側）と混練された材料を取出す後半部（OUT側）とに温度差をもうける構成とする。IN側では供給された材料をローラに熔融巻付きさせるため温度を高め設定し、OUT側は温度を下げて材料にせん断力を与えて、樹脂の低分子量化と定着助剤の分散性を向上させる。OUT側の領域はロールの半分以上とすることが望ましい。半分以下になると分散性が向上しない。より好ましくは2/3以上である。低温度での処理を長く行うことでより特性が向上する。

そのIN側の加熱するロール温度は結着樹脂の樹脂軟化点よりも低く設定する。好ましくは軟化点よりも10℃、より好ましくは20℃下げた温度よりも低い温度に設定する。

ロール間の狭ギャップ間での混練処理されるため、軟化点よりも低い温度でも熔融しロールに巻付かせることが出来る。これにより材料に適切なせん断力を与えることができ、樹脂の低分子量化と内添剤である着色剤や定着助剤の分散性を向上させることができる。樹脂軟化点よりも高く設定して処理すると、混練中でのせん断力が不十分となり内添剤である着色剤や定着助剤の分散性が不均一となる。逆に樹脂軟化点よりも70℃以下に下げると樹脂が溶けきれないまま搬送されることになり、定着助剤の分散性の低下、材料の落下を生じ生産性の低下を招く。

またIN側のロール温度は樹脂の流出開始温度よりも50℃低い温度以上で、樹脂の流出開始温度よりも20℃高い温度以下とする温度条件で行う。これにより樹脂に適切なせん断力が作用し結着樹脂の低分子量化と内添剤の分散性が向上する。樹脂の流出開始温度よりも50℃低い温度以下での処理は巻付きが不能となり材料が落下してしまい生産性が低下する。樹脂の流出開始温度よりも20℃高い温度以上での処理はIN側でのせん断力が弱くなり、顔料の分散性が低下する。

IN側とOUT側のロールの温度差は樹脂軟化点よりも90℃低い温度から、20℃低い温度内で処理することにより特性が向上する。IN側からOUT側に搬送された材料が温度差を設けることは、IN側にある程度熔融され、定着助剤

が樹脂中でばらされた状態にあり、それがOUT側の低温度により強いせん断力を受け、分散性が均一なものと出来る。また樹脂の低分子量化も適切に行える。樹脂軟化点よりも90℃低い温度以下となると生産装置に負担がかかり生産性の低下となる。樹脂軟化点よりも20℃低い温度以上で処理すると、温度差によりせん断作用力が弱くなり、定着助剤の分散性や結着樹脂の低分子量化性が低下する。

さらにIN側とOUT側のロールの温度差は樹脂流出開始温度よりも70℃低い温度から、樹脂流出開始温度で処理することにより特性が向上する。IN側からOUT側に搬送された材料が温度差を設けることは、IN側で材料が熔融され、定着助剤が樹脂中でばらされた状態にあり、それがOUT側の低温度により強いせん断力を受け、分散性が均一なものと出来る。また樹脂の低分子量化も適切に行える。樹脂軟化点よりも90℃低い温度以下となると生産装置に負担がかかり生産性の低下となる。樹脂軟化点よりも20℃低い温度以上で処理すると、温度差によりせん断作用力が弱くなり、定着助剤の分散性や結着樹脂の低分子量化性が低下する。

2本のロール間の温度差（加熱側のロール（RL1）のIN側の温度ともう一方のロール（RL2）温度）を樹脂のガラス転移点の1/2の温度以上とすることにより特性が向上する。好ましくは樹脂のガラス転移点以上である。

ガラス転移点は樹脂の状態がガラス状からゴム状に遷移する点であり、この遷移しつつある状態で冷却されたもう一方のロール（RL2）から強いせん断力を受けることによりガラス転移点を支配している樹脂の高分子量成分に集中してせん断力が作用しやすくなり、低分子量化性と定着助剤の分散性が向上するものと考えられる。1/2としたことは温度のみでなく圧力も強く作用しているためである。1/2よりも低くなるとせん断力が適切に作用せず、樹脂の低分子量化が適切に出来ず、また定着助剤の分散性が向上しない。

また加熱するロール（RL1）のIN側とOUT側で温度差を設け、その温度差を樹脂のガラス転移点よりも20℃低い温度以上に設定することで効果が高まる。好ましくは40℃以上低い温度以上に設定することである。

それよりも低い温度であると、樹脂へのストレスが弱まり、樹脂の低分子量化

性、定着助剤の分散性が低下する。逆にガラス転移点よりも30℃高い温度以上に設定すると、カブリが多くなる傾向にあることが分かった。詳細は追求できないが冷却時の温度差により内添剤の凝集が生じているものと推定する。

5 また、結着樹脂が熔融してロール(RL1)に巻付いた状態のトナー-熔融膜の表面温度をロール(RL1)のIN側の温度以上とする状態で混練を行うことが好ましい。好ましくはロール温度よりも5℃以上、より好ましくは20℃以上である。

10 ロール間でのせん断力を強くすることで、熔融膜の温度が上がる傾向にあるがその上昇程度を抑えることにより、適切なせん断力を生じさせることが可能となる。ロール温度よりも60℃以上高くなりすぎると、樹脂と電荷制御剤との反応が生じ易くなり、混練架橋が生じ、透光性に悪影響を与えるかねない。特に酸価を有するポリエステル樹脂とサリチル酸金属錯体との間で混練架橋が生じやすく、それを妨げることが可能となる。

15 また加熱されたロール表面にトナーの熔融膜が形成された後、ロール(RL1)のIN側の加熱温度を下げることで、混練のせん断力が熔融された状態でより強固なものとなる。この時の低下させる温度幅は大きすぎるとロール上でトナーの熔融層が剥離し、欠けが飛散するようになる。よって10℃以上で、樹脂のガラス転移点、又は樹脂の軟化点よりも50℃低い温度までの範囲が適当である。

20 以上の状態で処理することにより、混練時の高分子量の低分子量化を適当な状態で行え、又定着助剤を均一に混練分散することができ、特にカラートナーでの透光性とオイルを使用しない定着において耐オフセット性の両立を実現させることが出来る。

さらに、廃トナーリサイクル性、高転写性、現像性を向上させることが可能となる。また高温高湿下、低温低湿下での現像特性を安定化させることが出来る。

25 さらに、2本のロールに原料を投入するのであるが、投入に材料が飛散し舞上る現象が避けられない。特に比重の軽い電荷制御剤が特に舞上りやすい。この舞上った材料は局所集塵等で集塵しないと周辺の機器を汚染し、トナーのコンタミを生じてしまう。そのためこの原料投入に工夫が必要となる。

本構成では、トナー構成材料を原料供給フィーダから2本のロール間に投入す

る際、原料フィーダを冷却側のロール（RL 2）側から挿入し、投入箇所を加熱側のロール（RL 1）と前記ロール（RL 2）の最近接点から前記ロール（RL 1）の回転方向と逆方向に $20^{\circ} \sim 80^{\circ}$ までの範囲内でロール（RL 1）の表面上に落下させることにした。舞上りはロール間の熱による対流の影響があり、
5 このロール間から生じる熱の対流の上昇箇所にフィーダの裏面を置くことで、上昇気流を和らげることが可能となり、これにより材料の舞上りが抑えられる。この範囲外では舞上りがひどくなるばかりでなく落下する原料も増加する。さらに、原料供給フィーダの投入開口部に対し、面積比で1.2～2倍のカバーを開口部上方に設けることでより舞上りを抑えることができる。

10 さらには原料供給フィーダからトナー原料を落下させる際の開口部を一定以上の幅の長さとするすることで舞上りを抑える効果がある。その開口部をロール（RL 1）軸方向の長さが、ロール（RL 1）の直径の $1/2$ 以上、2倍以下とすることである。開口部を短くすると落下箇所が点状になり、原料が熔融されないまま落下する量が増大する。それを長くすることで、ローラ上に面状に落下し熔融が
15 スムーズに生じ落下する量を減少できる。逆に長すぎると投入時に原料の均一性が失われ、場所により配合比の濃度が変化する。

さらには、上記した定着助剤を配合することによりその飛散や舞上りが大きく減少する効果があることが分かった。添加量としては3重量部以上必要である。要因は特定できないが電氣的又は物理的に電荷制御剤や顔料を抱き込み飛散を防
20 いでいるものと考えられる。

そして得られたトナー塊を、カッターミルなどで粗粉碎し、その後ジェットミル粉碎（例えばIDS粉碎機、日本ニューマティック工業）などで細かく粉碎し、さらに必要に応じて気流式分級機で微粉粒子をカットして、所望の粒度分布のトナー粒子（トナー母体粒子）を得るものである。機械式による粉碎、分級も可能
25 であり、これには、例えば、固定したステータに対して回転するローラとの微小な空隙にトナーを投入して粉碎するクリプトロン粉碎機（川崎重工業）やターボミル（ターボ工業）などが使用される。この分級処理により $3 \sim 6 \mu m$ の範囲の体積平均粒子径を有するトナー粒子（トナー母体粒子）を所得する。

外添処理は、前記分級により得られたトナー粒子（トナー母体粒子）にシリカ

などの外添剤を混合する処理である。これにはヘンシェルミキサ、スーパーミキサなどの公知のミキサが使用される。

トナー

5 上述の方法で混練処理されたトナーは、GPCクロマトグラムにおける分子量分布において、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に分子量極大ピークを有し、 $3 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に分子量極大ピーク又はショルダーを有する。

分子量 $3 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に存在する分子量極大ピーク又はショルダーは、上述の結着樹脂を含むトナー組成物を混練し、混練時の熱的機械的エネルギーによりこの結着樹脂を低分子量化することにより得られるものである。

10 好ましくはトナーの低分子量側に存在する分子量極大ピークが、GPCクロマトグラムにおける分子量分布で、 $3 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$ の領域に存在し、さらに好ましくは $4 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$ の領域に存在する構成である。

また、トナーの高分子量側に存在する分子量極大ピーク又はショルダーの位置が、GPCクロマトグラムにおける分子量分布で、 $4 \times 10^4 \sim 7 \times 10^5$ の領域
15 に存在し、さらに好ましくは $6 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ の領域に分子量極大ピーク又はショルダーが存在する構成である。

低分子量側に存在するトナーの分子量分布の分子量極大ピーク位置が、 2×10^3 より小さくなると耐久性が悪化する。定着助剤が分散できず、フィルミン
20 グの原因となる。 3×10^4 より大きくなると定着性が悪化し、透光性が低下する。

また、高分子量側に存在するトナーの分子量分布の分子量極大ピーク又はショ
ルダーの位置が、 3×10^4 より小さくなると、耐オフセット性が低下し、保存
安定性が悪化する。現像性の悪化と廃トナーリサイクル性も低下する。 1×10^6
より大きくなると粉碎性が低下し、生産効率の低下を招く。

25 さらに、トナーの高分子量領域に存在する成分として、 3×10^5 以上の高分子量成分の含有量が結着樹脂全体に対し10wt%以下であることが好ましい。 3×10^5 以上の高分子量領域に存在する成分が多くなり、あるいは巨大の状態は、混練時にトナー構成材料に均一な混練ストレスが加わらず、混練状態が不具合となった結果である。これにより透光性が著しく阻害される。また定着助剤の

分散不良によるカブリの増大、現像ローラ、供給ローラの傷の発生、トナーの粉碎性が悪化し製造効率が低下する。

- 5 より好ましくは、 5×10^5 以上の高分子量成分の含有量が結着樹脂全体に対し5%以下であり、さらに好ましくは、 1×10^6 以上の高分子量成分の含有量が結着樹脂全体に対し1%以下、若しくは含有しない構成である。

また、トナーのGPCクロマトグラムにおける分子量分布で、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に存在する分子量極大ピークの分子量分布の高さを H_a 、 $3 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に存在する分子量極大ピーク又はショルダーの高さを H_b とすると、 H_b/H_a を0.15~0.9とすることである。

- 10 H_b/H_a が、0.15より小さくなると耐オフセット性が悪化し、保存安定性も低下し、現像スリーブや感光体へのフィルミングを助長する結果となる。0.9より大きくなると現像ローラ供給ローラに傷を生じさせ、また粉碎性が悪化し、生産性が低下しコストアップにつながる。より好ましくは、 H_b/H_a が0.15~0.7、さらに好ましくは、 H_b/H_a が0.2~0.6である。

- 15 さらに $2 \times 10^4 \sim 2 \times 10^5$ の領域に少なくとも一つの分子量極小ピークを有し、分子量極小ピークの分子量分布の高さを L_a とすると、 $(H_b - L_a) / (H_a - L_a)$ が0.04~0.5とすることで、定着特性現像特性の一層の向上を図ることが出来る。樹脂の分子切断の作用を一層効果的に行った結果として現れるものである。

- 20 ただし、分子量極小ピーク値が、 2×10^4 より小さくなると混練時の内添剤の若干の分散性の低下を招き、 2×10^5 より大きくなると定着性が悪化し、透光性が低下する。

- 25 また $(H_b - L_a) / (H_a - L_a)$ が0.04より小さくなると現像時の耐久性が低下し、また現像スリーブや感光体へのフィルミングを助長し、0.5より大きくなると定着性が低下し、透光性も悪化する。より好ましくは、 $(H_b - L_a) / (H_a - L_a)$ が0.08~0.5、さらに好ましくは、 $(H_b - L_a) / (H_a - L_a)$ が0.1~0.3である。

また、高透光性を確保でき、かつ定着オイルを必要とせずともオフセット防止のため、トナーのGPCクロマトグラムにおける分子量分布で、 $2 \times 10^3 \sim 3$

5 $\times 10^4$ の領域に分子量極大ピーク、 $3 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に分子量極大ピーク又はショルダーを有する構成であつて、分子量 $3 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に存在する分子量分布の極大ピーク又はショルダーに相当する分子量値よりも大きい領域にある分子量曲線に着目し、その分子量分布の極大ピーク又はショルダーの高さを1と基準として、その分子量極大ピーク又はショルダーの高さに対して90%の高さに相当する分子量をM90、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの10%の高さに相当する分子量をM10とした場合、M10/M90が6以下とすることで実現できる。さらには、 $(M10 - M90) / M90$ が5以下とすることで実現できる。

10 上記M10/M90、さらには、 $(M10 - M90) / M90$ の値（分子量分布曲線の傾き）を規定することは超高分子量成分の低分子量化の状態を定量化できるものであり、この値が上記記載した値以下（分子量分布曲線の傾きが急峻であることを示唆する）である場合には、透光性を阻害している超高分子量成分が混練時の切断により無くなり、高透光性を有するようになる。さらには、この高分子側に現れる急峻なピークの高分子量成分が耐オフセット性に寄与し、オイル
15 を使用せずともカラートナーのオフセットの発生を防ぐことが可能となる。

さらにはこの超高分子量成分を低分子量化する際に、着色剤や定着助剤、電荷制御剤等の内部添加剤の高分散化処理を可能とすることができ、帯電量が均一化し、鮮明な解像度を有し、長期連続使用しても耐久性を悪化させることがない。
20 また廃トナーリサイクル時のカブリを大きく低減できる。さらには転写時の中抜けを防止でき高効率な転写性を得ることが可能となる。

M10/M90の値が6より大きい場合、 $(M10 - M90) / M90$ が5より大きい場合には、依然超高分子量成分が残存し、透光性を阻害する。着色剤や電荷制御剤、定着助剤の分散性が低下する。

25 より好ましくはM10/M90の値が5.5以下であり、 $(M10 - M90) / M90$ が4.5以下である。さらに好ましくは、M10/M90の値が4.5以下であり、 $(M10 - M90) / M90$ が3.5以下である。

混練後のトナーの重量平均分子量 M_{wv} は8000～30万、重量平均分子量 M_{wv} と数平均分子量 M_{nv} の比 M_{wv} / M_{nv} を W_{mv} とすると、 W_{mv} が2

～100、Z平均分子量 M_{zv} と数平均分子量 M_{nv} の比 M_{zv}/M_{nv} を W_{zv} とすると、 W_{zv} が8～1200であることが好ましい。この適性範囲にトナーを高圧縮せん断力による混練処理することにより、オイルを用いない定着でカートナーの高透光性と耐オフセット性を両立させることが可能となる。

- 5 好ましくは M_{wv} が11000～30万、より好ましくは M_{wv} が13000～30万である。さらに好ましくは M_{wv} が8000～20万、 W_{mv} が2～30、 W_{zv} が8～100であることが好ましい。

さらに好ましくは M_{wv} が8000～10万、 W_{mv} が2～10、 W_{zv} が8～50であることが好ましい。

- 10 M_{wv} が8000より小さく、 W_{mv} が2より小さく、 W_{zv} が8より小さくなると、混練時の定着助剤の分散性が向上せず、カブリの増加や廃トナーリサイクル時の耐久性の悪化、さらには耐オフセット性、高温保存性の悪化、さらには廃トナーリサイクル時の特に高温高湿環境下で、クリーニングブレードや感光体へのフィルミングが発生する。

- 15 結着樹脂の M_{wv} が30万より大きく、 W_{mv} が100より大きく、 W_{zv} が1200より大きくなると、機械の処理中の負荷が過大となり生産性の極端な低下やカラー画像での透光性の低下や定着強度の低下につながる。

よって樹脂の分子量が小さいと、ローラからの適度な圧縮せん断力受けられず、結着樹脂中の着色剤や電荷制御剤、定着助剤の分散性を向上することが出来ず、

20 オフセットが生じる。つまり一定値以上の分子量を有することが必要となる。

そして M_{wf}/M_{wv} が1.2～10、 W_{mf}/W_{mv} が1.2～10、 W_{zf}/W_{zv} が2.2～30の範囲に収まることで可能となるものである。

より好ましくは M_{wf}/M_{wv} が1.2～5、 W_{mf}/W_{mv} が1.2～5、 W_{zf}/W_{zv} が3～20の範囲が好ましい。

- 25 さらに好ましくは M_{wf}/M_{wv} が1.5～4、 W_{mf}/W_{mv} が1.5～3、 W_{zf}/W_{zv} が3～15の範囲が好ましい。

M_{wf}/M_{wv} が1.2より小さく、 W_{mf}/W_{mv} が1.2より小さく、 W_{zf}/W_{zv} が2.2より小さくなると、圧縮せん断力が十分に働かず、着色剤や電荷制御剤、定着助剤の分散性が向上しないとともに、透光性が向上しない。

また廃トナーをリサイクルする際、分散性不良の影響でカブリの増大が発生する。クリーニングでのブレードからの圧力により感光体への定着助剤のフィルミングを誘発する。また高分子量成分の影響で定着性が低下する。

5 $Mw f / Mw v$ が 10 より大きく、 $Wm f / Wm v$ が 10 より大きく、 $Wz f / Wz v$ が 30 より大きくとなると、圧縮せん断力の圧力が働きすぎ、逆に定着助剤と電荷制御剤が相互に凝集を生じる。特にポリエステル樹脂に電荷制御剤としてサリチル酸金属錯体や、ベンジル酸金属錯体を使用した場合により顕著に発生した現象である。これにより、分散性の低下につながり、廃トナーリサイクル性の低下、画像濃度の低下、転写不良の発生を招く結果となったものと思われる。

10 オイルを使用しないカラー画像においては耐オフセット性が悪化し、分散性の低下により透光性の低下やオフセットによる二重写り、画像のにじみが発生する。

本発明のトナーは上述の分子量特性を有する結着樹脂を使用して調製することが重要である。つまり、一定の高分子量領域に存在する成分を有する樹脂を混練することにより、トナーの分子量分布を上記特性範囲内に合せ込むことが可能となると考えられる。

15 外添剤

本発明では、調製されたトナー母体に外添剤を加えてもよい。外添剤として適当なシリカはケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法又はヒュームドシリカと称されるシリカである。その表面に存在するシラノール基をシランカップリング剤やシリコンオイル系の材料により処理、被覆し、
20 耐湿性を向上させる。特にシリコンオイル系の材料の処理により疎水性が向上し、耐久性、耐湿性がより向上する。また感光体や転写体へのフィルミングも抑制できる材料である。

シリカに処理されるシリコンオイル系の材料としては、ジメチルシリコン
25 オイル、メチルフェニルシリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、フッ素変性シリコンオイル、アミノ変性シリコンオイル、エポキシ変性シリコンオイルのうちの少なくとも1種類以上で処理されるシリカが好適に使用される。例えば東レダウコーニングシリコン社のSH200、SH510、SF230、SH203、BY16—823、BY16—855B等が挙げられる。

処理はシリカ微粉末とシリコンオイル系の材料とをヘンシェルミキサ等の混合機により混合する方法や、シリカへシリコンオイル系の材料を噴霧する方法、溶剤にシリコンオイル系の材料を溶解或いは分散させた後、シリカ微粉末と混合した後、溶剤を除去して作成する方法等がある。シリカ100重量部に対して、
5 シリコンオイル系の材料は0.1～8重量部配合されるのが好ましい。

またシランカップリング処理した後にシリコンオイル系の材料を処理することも好ましい。シランカップリング剤としては、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、アシルジメチルクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン、
10 アシルフェニルジクロロシラン、ベンジルメチルクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジビニルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン等がある。シランカップリング剤処理は、微粉体を攪拌等によりクラウド状としたものに気化したシランカップリング剤を反応させる乾式処理又は、微粉体を溶媒中に分散させたシランカップリング剤を滴下反応させる湿式法等により処理される。

15 このときシリカは、窒素吸着によるBET比表面積は30～350 m²/gの疎水性シリカをトナー母体に外添処理する。より好ましい比表面積は50～300 m²/g、さらに好ましくは80～250 m²/gの範囲にあるのが好ましい。比表面積が30 m²/gより小さくなるとトナーの流動性が向上せず、保存安定性が低下する。比表面積が350 m²/gより大きくなると、シリカの凝集が悪化し、
20 均一な外添処理が難しくなる。疎水性シリカはトナー母体粒子100重量部に当たり0.1～5重量部、好ましくは0.2～3重量部配合される。0.1重量部より小さいとトナーの流動性が向上せず、5重量部より大きいと浮遊シリカが増加し、機内を汚染する。

さらにはトナー母体に疎水性シリカとともに金属酸塩微粉末を外添混合添加処理することで、より良好な特性を示す。平均粒径0.02～4 μm、窒素吸着によるBET比表面積が0.1～100 m²/gであるチタン酸塩系微粉末又はジルコニア酸塩系微粉末のうちの少なくとも1種類以上からなる金属酸塩微粉末をトナーに添加することにより、より帯電性を安定化でき、廃トナーリサイクル性を向上できるとともに、転写性が改善される。特に廃トナーリサイクル時の帯電

の安定化、フィルミングの防止、低湿下での連続使用時の帯電量の維持性に効果がある。

材料としては、 SrTiO_3 、 BaTiO_3 、 MgTiO_3 、 AlTiO_3 、 CaTiO_3 、 PbTiO_3 、 FeTiO_3 、 SrZrO_3 、 BaZrO_3 、 MgZrO_3 、
5 AlZrO_3 、 CaZrO_3 、 PbZrO_3 、 SrSiO_3 、 BaSiO_3 、 MnSiO_3 、 CaSiO_3 、 MgSiO_3 が挙げられる。

また、これらの金属酸塩微粉末が水熱法又はシュウ酸塩熱分解法により作成されることにより、より効果が高まる。これらは生成された材料が粒度分布の揃った、形状が不定形よりも球状に近い形となっているためである。平均粒径が0.
10 $0.2\mu\text{m}$ より小、窒素吸着によるBET比表面積が $100\text{m}^2/\text{g}$ より大きいと、粒子の凝集が強く分散性が低下する。平均粒径が $4\mu\text{m}$ より大、窒素吸着によるBET比表面積が $0.1\text{m}^2/\text{g}$ より小さいと、粒子による感光体への損傷が増大する。

この水熱条件下での微粉末の合成法としては、水熱酸化法、水熱沈澱法、水熱
15 合成法、水熱分散法、水熱結晶化法、水熱加水分解法、水熱アトリーダ混合法、水熱メカノケミカル法等がある。好ましくは、水熱酸化法、水熱沈澱法、水熱合成法、水熱分散法、水熱加水分解法である。

この方法によって合成された微粉末は、凝集の少ない、粒度分布の狭い、流動性の良い球状の微粉末が得られる。そのためトナーに外添混合処理したとき分散
20 性が良く、トナーに均一に付着する。そして形状が球状のため感光体に無用な傷を与えることがない。またクリーニングにおいて適度な転がりを示すため、摩擦係数を増加させることなくクリーニング性を向上させ、特に小粒径化されたトナーを使用した場合のフィルミングの防止に効果が得られる。トナーに外添加される金属酸化物微粉末及び／又は金属酸塩微粉末の添加量がトナー母体100重量
25 部に対し0.1～5重量部が好ましい。0.1より小さいと機能が発揮されず、5より大きいと耐湿性が悪化する。

高解像度化の目的としてトナー粒径をより小粒径化、よりシャープな粒度分布化が要求される。しかし、小粒径化が進み、微細に粉碎された小粒径トナーが増加すると、感光体上の転写時の未転写のトナーをクリーニングする際に負荷が大

5 きくなり、よりフィルミングしやすくなる。また現像スリーブ上でトナー層を薄層に形成する際にスリーブの汚染がよりひどくなる。また廃トナーリサイクル際に未転写トナーに小粒径トナーが残りやすくなり、これを現像に再度戻すことにより、現像剤中のトナーの粒度分布に変動が生じ、画質が維持できないことが生じる。そのため粒度分布を一定の設定値に設定する必要がある。体積平均粒径は3～10 μm で、好ましくは4～10 μm 、より好ましくは5～8 μm である。10 μm より大きいと解像度が低下し高画質が得られない。3 μm より小さいとトナーの凝集が強くなり地カブリが増大する。

10 また体積粒径分布の変動係数が15～35%、個数粒径分布の変動係数が20～40%であることが好ましい。より好ましくは、体積粒径分布の変動係数が15～30%、個数粒径分布の変動係数が20～35%、さらに好ましくは、体積粒径分布の変動係数が15～25%、個数粒径分布の変動係数が20～30%である。

15 変動係数とはトナーの粒径における標準偏差を平均粒径で割ったものである。コールターカウンタ（コールター社）を使用して測定した粒子径をもとにしたものである。標準偏差は、 n 個の粒子系の測定を行なった時の、各測定値の平均値からの差の2乗を $(n-1)$ で割った値の平方根であらわされる。つまり変動係数とは粒度分布の広がり具合をあわらしたもので、体積粒径分布の変動係数が15%未満、又は個数粒径分布の変動係数が20%未満となると、生産的に困難であり、コストアップの要因となる。体積粒径分布の変動係数が35%より大、または個数粒径分布の変動係数が40%より大きくなると、粒度分布がブロードとなるとトナーの凝集性が強くなり、感光体へのフィルミングが発生しやすくなる。

20 トナーを小粒径化し、さらに分布幅を一定値以内としたとき、流動性を維持させるため、一定量の流動化剤を添加する必要がある。また混練での分散性が悪いと流動性にも影響を与え、画質の低下、廃トナーリサイクルが良好に行えず、また転写効率が低下し、現像スリーブ上のトナーの均一な層の形成が困難になる。また二成分現像方式ではキャリアとの混合性が低下し、トナー濃度コントロールが不安定になり、帯電分布が不均一となり画質の低下を招く。よって小粒径化したトナーほど、高流動性を付与できるシリカを多く添加する必要がある。

そこで、トナーを小粒径化し、かつ変動係数による分布幅を一定値以内としたときに、本構成の外添剤、結着樹脂を使用しかつ本構成の混練処理することにより小粒径トナーに対してより好適に特性を安定化することが出来る。

さらに本発明では、平均粒径 $0.02 \sim 2 \mu\text{m}$ 、窒素吸着によるBET比表面積が $0.1 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ 、電気抵抗率が $10^9 \Omega \text{ cm}$ 以下である酸化チタン微粉末、酸化アルミニウム微粉末、酸化ストロンチウム微粉末、酸化錫微粉末、酸化ジルコニア微粉末、酸化マグネシウム微粉末、酸化インジウム微粉末のうちの少なくとも1種類以上からなる金属酸化物微粉末をトナーに添加することにより、より特性が安定する。特に小粒径化されたトナーを使用するとトナーの帯電量が過帯電され、連続長期使用中に画像濃度が低下するためである。

より好ましくは、平均粒径 $0.02 \sim 0.8 \mu\text{m}$ 、窒素吸着によるBET比表面積が $1.0 \sim 85 \text{ m}^2/\text{g}$ 、さらに好ましくは、平均粒径 $0.02 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 、窒素吸着によるBET比表面積が $8 \sim 85 \text{ m}^2/\text{g}$ 、よりさらに好ましくは、平均粒径 $0.02 \sim 0.06 \mu\text{m}$ 、窒素吸着によるBET比表面積が $10 \sim 85 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

廃トナーリサイクル性を向上できるとともに、転写性が改善される。特に廃トナーリサイクル時の帯電の安定化、フィルミングの防止、低湿下での連続使用時の帯電の維持性に効果がある。また二成分現像で使用した場合のトナー濃度制御を安定化、特に高温低湿下において効果が得られる。

平均粒径が $0.02 \mu\text{m}$ より小、窒素吸着によるBET比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きくなると凝集性が強く、外添処理時の均一分散ができず、上記効果が発揮しない。電気抵抗率が $10^9 \Omega \text{ cm}$ より大きくなると、上記効果が低下する。平均粒径が $2 \mu\text{m}$ より大、窒素吸着によるBET比表面積が $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ より小さくなると、トナー母体からの離脱がひどくなり耐久性に影響を与えるし、感光体への損傷が大きくなる。

またさらに、窒素吸着によるBET比表面積 $1 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ の酸化スズ-アンチモンの混合物で表面被覆処理された酸化チタン及び/または酸化シリカ微粉末からなる金属酸化物微粉末を前記ポリジメチルシロキサンの骨格を有する成分の残留分の少ないシリカとともに含有することにより、より帯電性を安定化で

き、廃トナーリサイクル性を向上できるとともに、転写性が改善される。特に廃トナーリサイクル時の帯電の安定化、フィルミングの防止、低湿下での連続使用時の帯電の維持性に効果がある。 $200\text{ m}^2/\text{g}$ より大きいと混合処理が均一に行えず、 $1\text{ m}^2/\text{g}$ より小さいとトナーからの脱離が増大しトナーの耐久性を低下される。

トナーに外添加される金属酸化物微粉末及び／又は金属酸塩微粉末の添加量がトナー母体100重量部に対し0.1～5重量部が好ましい。0.1より小さいと機能が発揮されず、5より大きいと耐湿性が悪化する。

また、二成分現像剤として使用する時、キャリアは導電性微粉末を含有した樹脂で磁性体を被覆したものが好ましい。使用される導電性微粉末としては金属粉末やカーボンブラック、更に酸化チタン、酸化亜鉛などの導電性酸化物、酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、ホウ酸アルミニウム、チタン酸カリウム等の粉末表面を酸化スズやカーボンブラック、金属で被覆したもの等が挙げられ、その固有抵抗は $10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下のものが好ましい。

キャリアの芯材としては平均粒径が $20\sim100\mu\text{m}$ 、好ましくは $30\sim80\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $30\sim60\mu\text{m}$ のマグネタイト、鉄、マンガン、コバルト、ニッケル、クロム、マグネタイト等の金属粉乃至その合金、酸化クロム、三酸化鉄、四酸化鉄、 Cu-Zn フェライト、 Mn-Zn フェライト、 Ba-Ni フェライト、 Ni-Zn フェライト、 Li-Zn フェライト、 Mg-Mn フェライト、 Mg-Zn-Cu フェライト、 Mn フェライト、 Mn-Mg フェライト、 Li-Mn フェライト等が挙げられる。特にこの中で、体積抵抗率が $10^8\sim10^{14}\Omega\cdot\text{cm}$ の範囲のもので Mn フェライト、 Mn-Mg フェライト、 Li-Mn フェライトが環境保護の面からも、また形状が Cu-Zn 系よりも真球に近い形状となり、好ましい材料である。平均粒径が $20\mu\text{m}$ より小さいとキャリア付着が増加する。 $100\mu\text{m}$ より大きくなると、高精細な画質が得にくくなる。体積抵抗率が $10^8\Omega\cdot\text{cm}$ より小さくなると、キャリア付着が増加し、 $10^{14}\Omega\cdot\text{cm}$ より大きくなると現像剤のチャージアップによる画像濃度低下を生じる。

キャリアの芯材に被覆層を形成するには、公知の被覆方法、例えば、キャリア芯材である粉末を、被覆層形成用溶液に浸漬する浸漬法、被覆形成用溶液をキャ

リア芯材の表面に噴霧するスプレー法、キャリア芯材を流動エアにより浮遊させた状態で被覆層形成用溶液を噴霧する流動床法、ニーダーコート中でキャリア芯材と被覆層形成用溶液を混合し、溶剤を除去するニーダーコーター法等が挙げられる。

- 5 キャリアの被覆層として使用される樹脂としては、オルガノシロキサン結合からなるストレートシリコーン樹脂及びそのアルキッド変性、エポキシ変性、ウレタン変性等の変性品、フッ素樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂、メタアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリエーテル系樹脂、フェノール系樹脂等が挙げられ、これらは単独あるいは組みあわせて使用することが出来る。また共重合体としても使用することが出来る。

10 シリコーン系樹脂とアクリル系の混合系の被覆層が効果的である。特に側鎖基がメチル基等の炭素数1～4のアルキル基のみのストレートシリコーン樹脂と、側鎖基にフェニル基を含むストレートシリコーン樹脂と、(メタ)アクリル樹脂、との混合系が好ましい。

- 15 シリコーン系樹脂は常温硬化型シリコーン樹脂が好ましい。例えばKR271、KR255、KR152(信越化学社製)、SR2400、SR2406、SH840(トーレシリコーン社製)等が挙げられる。アクリル系樹脂は、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸オクチル、
20 (メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸2エチルヘキシルなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステル重合体樹脂が好ましい。さらに炭素数14～26の長鎖アルキルを有する(メタ)アクリル酸アルキル重合体からなる樹脂を被覆層として有することにより、より特性が向上する。

電子写真装置

- 25 本発明では、像担持体と導電性弾性ローラとの間に転写材を挿通させ、前記導電性弾性ローラに転写バイアス電圧を付与することにより前記像担持体上にあるトナー画像を静電気力で転写材に転写するトナー転写システムを具備する電子写真装置に好適に使用される。これは、かかるトナー転写システムは、接触転写であることから、電気力以外の機械力が転写に作用して、本来転写されるべきでな

い感光体表面に付着した逆極性トナーが転写されたり、通紙していない状態で感光体表面に付着したトナーが転写ローラ表面を汚染し、転写紙裏面を汚染させてしまうことがあるものである。

そこで本発明のトナー材料を使用し、さらには本発明の混練処理を施すことにより、中間転写体や、感光体へのフィルミングの発生を防止でき、また帯電性の安定化が得られ、転写時の中抜けを防止できるとともに高転写効率を得ることが可能となる。転写紙の不要トナー粒子による汚染を防止することができる。また、転写ローラ表面へのトナーや遊離したシリカのフィルミングも防止できるので、転写ローラ表面から感光体表面へトナーや遊離したシリカや定着助剤が再転写することにより生ずる画像欠陥も防止することができる。小粒径トナーに対してより好適に特性を安定化することが出来る。

また本発明では、転写プロセス後に像担持体上に残留したトナーを現像装置内に回収して再度現像プロセスに利用する廃トナーリサイクルシステムを具備する電子写真装置に好適に使用される。廃トナーが現像で再利用するため、クリーニング器から現像器に回収されていく間のクリーニング器、クリーニング器と現像器とを繋ぐ輸送管および現像器の内部にて機械的衝撃を受けて遊離したシリカが脱落したり、感光体上にフィルミングを生じてしまう。

そこで本発明のトナー材料を使用し、さらには本発明の混練処理を施すことにより、定着助剤を均一分散でき、不均一分散した粒子が少なく、廃トナーをリサイクルしても帯電量分布の変動によるカブリの増加は防げる。また帯電性流動性の安定化が得られ、長期連続使用しても帯電性の安定化が図られる。

一成分現像法にも好適に使用される。ウレタン樹脂からなる供給ローラとシリコン樹脂又はウレタン樹脂からなる現像ローラを一定の食い込み量（0.1～1mm）により接触させ、供給ローラから現像ローラにトナーを供給し、現像ローラ上に弾性体のゴムや金属ステンレスのドクターブレードを接触使用してトナーの薄層を形成し、それを感光体と接触または非接触にて直流または交流印加してトナー像を形成する現像法に好適に使用される。このとき供給ローラと現像ローラは同方向に回転させ、現像ローラと供給ローラの周速を1：1～0.8：0.2の割合で現像ローラを早くする構成とする。また現像ローラは感光体表面に9.

$8 \times 10^2 \sim 9.8 \times 10^4$ (N/m²) の圧力で圧接して感光体上の静電潜像が現像される。また弾性ブレードは $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5$ (N/m²) の圧力で現像ローラ上に圧接してトナー層が形成される。

5 このとき供給ローラと現像ローラ間のしゅう擦によりトナーの融着熱凝集が発生しやすくなる。また現像ローラ上に傷を生じせしめ、それが画像ノイズとなって現れる。また長期使用中にトナーの帯電性が変動すると供給ローラから現像ローラへのトナーの供給が不安定となり画像濃度低下や、カブリを生じる。

そこで本発明のトナー材料、混練処方を使用することにより、高分子量成分は適度な大きさに低分子量化されているため、傷を生じることがなく、凝集や融着を生じることがない。また着色剤や電荷制御剤、定着助剤はトナー中で均一分散されるため帯電の安定化が図られカブリの発生は少なく、長期使用しても画像の安定化を図れる。

また、像担持体の表面に形成されたトナー画像を、前記像担持体の表面に無端状の中間転写体の表面を当接させて当該表面に前記トナー画像を転写させる一次転写プロセスが複数回繰り返し実行され、この後、この一次転写プロセスの複数回の繰り返し実行により前記中間転写体の表面に形成された重複転写トナー画像を転写材に一括転写させる二次転写プロセスが実行されるよう構成された転写システムを具備する電子写真装置に好適に使用される。この時感光体と中間転写体は $9.8 \times 10^2 \sim 2 \times 10^5$ (N/m²) の圧力で圧接して感光体上のトナーが転写される。また中間転写体表面に形成されたトナー像は中間転写体の表面を転写部材が記録紙を介して $5 \times 10^3 \sim 2 \times 10^5$ (N/m²) 圧力で押圧して記録材上にトナーが転写される。

そこで本発明のトナー材料を使用し、さらには本発明の混練処理を施すことにより、フィルミングの発生を防止でき、帯電性の安定化が得られ、転写時の中抜けを防止できるとともに高転写効率を得ることが可能となる。転写紙の不要トナー粒子による汚染を防止することができる。また、転写体表面へのトナーや遊離した定着助剤のフィルミングも防止できるので、転写体表面から感光体表面へトナーや遊離したシリカ再転写することにより生ずる画像欠陥も防止することができる。小粒径トナーに対してより好適に特性を安定化することが出来る。

また、回転する感光体とそれぞれ色の異なるトナーを有する現像手段とを備え前記感光体上にそれぞれ異なった色のトナー像を形成する複数の移動可能な像形成ユニットを円環状に配置した像形成ユニット群から構成され、像形成ユニット群全体を回転移動させ、感光体上に形成した異なる色のトナー像を転写材上に位置を合わせて重ねて転写してカラー像を形成するカラー電子写真装置に好適に使用される。像形成ユニット全体が回転する構成のため、感光体上からクリーニングされ、感光体上から離れた廃トナーが再度感光体に一時的に繰り返し付着する状況が必ず発生する。その廃トナーが感光体と再度繰り返し接触することで像担持体へのフィルミングが著しく発生しやすくなり、感光体の寿命低下の要因となる。また、像形成ユニットが回転することによりトナーが上下に激しく移動するためシール部分からのトナーのこぼれが発生しやすく、そのためシール部分ではよりシールを強化する必要がある、融着現象が発生し、それが塊となって黒筋、白筋の画像ノイズの原因となる。また、トナーは常に一時的に現像ローラから離脱する状況が発生し、現像初期に於いて帯電の立ち上がり性が悪いと、地カブリの原因となる。その分散不良の偏在したワックスが存在したトナーでは帯電立ち上がり性が悪化する傾向にある。

そこで本発明のトナー材料を使用し、さらには本発明の混練処理を施すことにより、定着助剤とともに電荷制御剤が均一に分散され、また適当な材料を使用することにより、帯電立ち上がり性が良好となり、現像初期の地カブリの発生は皆無である。また高分子量成分の存在によりフィルミングの発生や融着の発生を防止でき、長期安定した現像特性を得ることが可能となる。

実施例

次に、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

表 1 及び表 2 に混練処理の条件を示す。

表1

混練条件	結着樹脂	Tfb(°C)	Tm(°C)	Tg(°C)	Trj1(°C)	Trj2(°C)	Trk1(°C)	Tr2(°C)
Q-1	PES-1	96.0	115.0	58.0	75	55	30	20
Q-2	PES-2	100.0	118.0	61.0	80	60	25	10
Q-3	PES-3	85.0	104.0	55.5	60	40	20	6
Q-4	PES-4	95.0	110.8	57.3	75	55	30	20
Q-5	PES-5	96.2	107.5	57.3	60	40	20	6
Q-6	PES-6	95.6	109.0	55.0	70	40	20	6
q-7	pes-7	85.0	100.0	54.0	110.0	110.0	110.0	50.0

表2

混練条件	Hrt1(°C)	Rw1(min ⁻¹)	Rw2(min ⁻¹)	Rw1/Rw2	Dr1(A)	Dr2(A)	Dr1/Dr2
Q-1	95.0	95.0	50.0	1.9	29.2	12.1	0.4
Q-2	99.0	70.0	30.0	2.3	17.1	10.0	0.6
Q-3	94.0	95.0	65.0	1.5	31.0	16.5	0.5
Q-4	102.0	75.0	50.0	1.5	25.2	12.5	0.5
Q-5	102.0	80.0	40.0	2.0	24.9	10.0	0.4
Q-6	94.0	75.0	65.0	1.2	22.5	12.5	0.6
q-7	105.0	60.0	60.0	1.0	19.0	15.0	1.3

Rw1 (m/s) はロール (RL1) の周速、Rw2 (m/s) はロール (RL2) の周速、Dr1 (A) はロール (RL1) の回転時の負荷電流値、Dr2 (A) はロール (RL2) の負荷電流値、

Trj1 (°C) はロール (RL1) の前半部のロール温度、Trk1 (°C) はロール (RL1) の後半部のロール温度、Tr2 (°C) はロール (RL2) のロール温度、

Hrt1 (°C) はトナー材料が熔融しロール (RL1) の表面に形成したトナー溶融膜の表面温度、

Trj2 (°C) はロール (RL1) にトナー溶融層が形成された後、ロール (RL1) の前半部のロール温度を変動させたときのロール (RL1) の前半部のロール温度、

Tfb (°C)、Tm (°C)、Tg (°C) は結着樹脂の流出開始温度、軟化点、ガラス転移点を示す。

本実施例では、トナー原料の落下箇所は2本のロールが最近接する点から70° 付近の地点に落下させた。原料供給フィーダのトナー構成材料を落下させる開口部はロール (RL1) 軸方向に沿った長さが、ロール (RL1) の半径と同じの7cmとした。

原料供給フィーダの投入開口部の上方には、10cm四方の正方形のカバーを設置した。これは開口部の辺長さ以上の辺を有するカバーが好ましく、辺を一辺とした正方形の面積比で、1.2倍以上が望ましい。位置も2本ロールの接点をカバーできる位置が好ましい。材料が舞上るのがその位置からが最も多いからである。

表3に実施例で使用する結着樹脂の特性を示す。樹脂はビスフェノールAプロピルオキサイド付加物、テレフタル酸、トリメリット酸、コハク酸を主成分としたポリエステル樹脂を使用し、配合比、重合条件により熱特性を変えた樹脂を使用した。

PES-2はジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートをも用いてウレタン伸長させたウレタン変性ポリエステル樹脂からなるものである。4つ口フラスコに還流冷却器、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計、及び攪拌装置を付し、所定量のジカルボン酸、ジオールを仕込みフラスコ内に窒素を導入しながら内温240℃で脱水重縮合を行ってポリエステル樹脂を得た。その後、内温を140℃まで冷却した後、キシレンを投入して、ポリエステル樹脂のキシレン溶液を得、この固形分100重量部に対して、所定量のジイソシアネートを加えて4時間反応させ、熔融粘度が経時的に変化しなくなったことを確認した後、フラスコに真空脱溶剤装置を付し、高温減圧下にキシレンを留去して、ウレタン変性ポリエステル樹脂を得た。

表3

樹脂	PES-1	PES-2	PES-3	PES-4	PES-5	PES-6	pes-7
Mnf($\times 10^4$)	0.32	0.32	0.59	0.52	0.32	0.57	0.23
Mwf($\times 10^4$)	6.40	10.20	5.91	4.40	2.10	5.60	1.40
Mzf($\times 10^4$)	97.50	302.50	40.50	31.00	26.50	31.50	7.40
Wmf=Mwf/Mnf	20.00	31.88	10.02	8.46	6.56	9.82	6.09
Wzf=Mzf/Mnf	304.69	945.31	68.64	59.62	82.81	55.26	32.17
Tg	58.00	61.00	55.50	57.30	57.30	55.00	54.00
Tm	115.00	118.00	105.00	110.80	107.50	109.00	100.00
Tfb	100.00	101.00	90.00	95.00	96.20	95.60	85.00

Mnfは結着樹脂の数平均分子量、Mwfは結着樹脂の重量平均分子量、Wmfは重量平均分子量Mwfと数平均分子量Mnfとの比 Mwf/Mnf 、Wzfは結着樹脂のZ平均分子量Mzfと数平均分子量Mnfの比 Mzf/Mnf を示

す。

表 4 に本実施例で使用した疎水性シリカを示す。

表4

疎水性シリカ	材料	BET値(m ² /g)
SG-1	アミノ変性シリコンオイルで処理したシリカ	140
SG-2	ジメチルシリコンオイルで処理したシリカ	150
SG-3	末端にシラノール基を持たせたジメチルシリコンオイルで処理したシリカ	100
SG-4	メチルフェニルシリコンオイルで処理したシリカ	200
sg-5	ジクロロジメチルシランで処理したシリカ	50

シリカは、シリカ微粉末 100 g を、シリコンオイル 5 g をトルエン 1 l に溶かした溶液中に分散させ、スプレードライニングして疎水化処理を行った。SG-1、2 は、その処理後、ベンゼン溶剤で洗浄した。SG-4 は熱風ブロー中の熱により除去した。SG-3 は、両末端にシラノール基を持たせた反応性の高いジメチルシリコンオイルを使用した。

表 5 に本実施例で使用した金属酸化物微粉末又は金属酸塩微粉末を示す。

表5

第2外添剤	材料	平均粒径(μm)	BET値(m ² /g)
G-1	水熱合成法により作成されたチタン酸バリウム	0.2	5.04
G-2	シュウ酸塩熱分解法により作成されたジルコン酸ストロンチウム	0.67	2.63
G-3	酸化チタン	0.05	30.5
G-4	酸化ジルコニア	0.2	6.5
G-5	酸化インジウム	0.1	10.5
G-6	酸化錫-アンチモンで表面被覆処理された酸化シリカ	0.04	83.2

表 6 に本実施例で使用した電荷制御剤を示す。

表6

素材No.	組成	材料
CCA1	Cr 合金アゾ染料	S34 (オリエント化学社製)
CCA2	サリチル酸誘導体の金属塩	E-81 (オリエント化学社製)
CCA3	ベンジル酸誘導体の金属塩	LR-147 (日本カーリット社製)

表 7 に本実施例で使用した顔料を示す。

表7

素材No.	組成
CM	マゼンタ顔料:ピグメント・レッド57:1
CC	シアン顔料:ピグメントブルー15:3
CY	イエロー顔料:ピグメント・イエロー12
BK	カーボンブラックMA100A (三菱化学社製)

表 8 に本実施例で使用したフィッシュヤートロブッシュワックス、メドウフォーム油又はホホバ油誘導体を示す。

表 8

素材No.	組成	融点 (°C)
W-1	フィッシュヤートロブッシュワックス(サゾールワックスA1)	108
W-2	極度水素添加メドウフォーム油	70
W-3	極度水素添加ホホバ油	75
W-4	メドウフォーム油脂肪酸ペンタエリスリールモノエステル	100
W-5	ホホバ油アミド	118
W-6	メドウフォーム油脂肪酸多価アルコールエステルのイソシアネート重合物	121

表 9 に本実施例で使用した脂肪酸アミドを示す。

表 9

素材No.	組成	融点 (°C)
W-7	ステアリン酸アミド	110
W-8	オレイン酸アミド	120
W-8	エルカ酸アミド	118
W-9	エチレンビスエルカ酸アミド	127
W-10	エチレンビスベヘニン酸アミド	128

表 10 に本実施例で使用したフッ素を含有する低分子量ポリオレフィンを示す。

表 10

素材No.	組成	粒径 (μm)	比重 (g/cm^3)	接線融点 温度(°C)	ピーク温 度(°C)	温度 差(°C)
W-11	ポリテトラフルオロエチレンとポリエチレンの共重合体	4	1.08	118	125.8	7.8
W-12	ホホバ油にフッ素極度添加	5.5	1.15	97.3	113	15.7
W-13	ポリテトラフルオロエチレンと、C16の長鎖アルキル基有するアクリル酸エステルの共重合体	6	1.2	127	135	8
W-14	ポリテトラフルオロエチレンとポリエチレンの混合物	5	1.08	120	127	7

5

表 11 に本実施例で使用したトナー材料組成を示す。それぞれのトナーの重量平均粒径は $6 \sim 7 \mu\text{m}$ 、体積粒径分布の変動係数が $20 \sim 25\%$ 、個数粒径分布の変動係数が $25 \sim 30\%$ となるように試作した。

表11

トナー	結着樹脂	電荷制御剤	顔料	定着助剤	疎水性シリカ	第2外添剤	混練条件
TM-1	PES-1	CCA2(3)	CM(5)	なし	SG1(1)		Q1
TM-2	PES-2	CCA2(3)	CM(5)	なし	SG2(0.8)		Q2
TM-3	PES-3	CCA2(4)	CM(5)	W-1	SG3(0.8)		Q3
TM-4	PES-4	CCA2(4)	CM(5)	W-8	SG4(0.8)	G1(1)	Q4
TM-5	PES-5	CCA2(3)+ CCA3(2)	CM(5)	W-9	SG2(0.8)	G2(0.5)	Q5
TM-6	PES-6	CCA2(4)	CM(5)	W-1	SG3(0.8)	G3(1)	Q6
tm-7	pes-7	CCA2(2)	CM(5)		SG5(0.5)		q7
TY-1	PES-1	CCA3(5)	CY(5)	なし	SG1(0.7)		Q1
TY-2	PES-2	CCA3(5)	CY(5)	なし	SG1(0.7)		Q2
TY-3	PES-3	CCA2(3)	CY(5)	W-2	SG2(1)	G6(0.7)	Q3
TY-5	PES-5	CCA2(3)	CY(5)	W-7	SG3(0.8)	G4(0.8)	Q5
TY-6	PES-6	CCA2(3)+ CCA3(2)	CY(5)	W-10	SG4(0.8)	G5(0.7)	Q6
ty-7	pes-7	CCA2(3)	CY(5)		SG5(0.5)		q7
TC-1	PES-1	CCA2(3)	CM(5)	なし	SG1(0.7)		Q1
TC-2	PES-2	CCA2(3)	CM(5)	なし	SG1(0.7)		Q2
TC-3	PES-3	CCA2(3)	CM(5)	W-3	SG2(1)	G1(0.8)	Q3
TC-4	PES-4	CCA2(3)+ CCA3(2)	CM(5)	W-6	SG2(0.8)	G3(0.8)	Q4
TC-6	PES-6	CCA2(3)	CM(5)	W-13	SG3(0.8)	G6(0.7)	Q6
tc-7	pes-7	CCA2(3)	CM(5)		SG5(0.5)		q7
TB-1	PES-1	CCA1(2)	BK(5)	なし	SG1(0.7)		Q1
TB-2	PES-2	CCA1(2)	BK(5)	なし	SG2(1)		Q2
TB-3	PES-3	CCA1(2)	BK(5)	W-4	SG2(0.8)	G1(0.8)	Q3
TB-4	PES-4	CCA1(2)	BK(5)	W-5	SG3(0.8)	G3(0.8)	Q4
TB-5	PES-5	CCA1(2)	BK(5)	W-14	SG4(0.8)	G6(0.7)	Q5
tc-7	pes-7	CCA1(2)	BK(5)		SG5(0.5)		q7

顔料、電荷制御剤、WAXの配合量比は結着樹脂100重量部に対する配合量(重量部)比を括弧内に示す。第2外添剤は以下金属酸化物微粉末又は金属酸塩微粉末を示す。シリカ、第2外添剤はトナー母体100重量部に対する配合量(重量部)を示している。

外添処理はFM20B(三井鉱山社製)において、攪拌羽根ZOS0型、回転数2000rpm、処理時間5min、投入量1kgで行った。

表12、表13、及び表14に本実施例で混練処理を施した後のトナーの分子量特性を示す。トナーはマゼンタトナーのTMトナーで評価した。イエロー、シアン、ブラックトナーでも同様な結果になる。M_nvはトナーの数平均分子量、

Mwvはトナーの重量平均分子量、Wmvはトナーの重量平均分子量Mwvと数平均分子量Mnvの比Mwv/Mnv、WzvはトナーのZ平均分子量Mzvと数平均分子量Mnvの比Mzv/Mnvを示す。

5 MLは分子量分布において低分子量側の分子量極大ピーク値を、MHは高分子量側の分子量極大ピーク値を、MVは分子量極小ボトム値を示す。SmはHb/Haを、Snは(Hb-La)/(Ha-La)、SK1はM10/M90、SK2は(M10-M90)/M90を示す。

表12

トナー	TM-1	TM-2	TM-3	TM-4	TM-5	TM-6	tm-7
Mnv($\times 10^4$)	0.36	0.31	0.64	0.50	0.33	0.51	0.24
Mwv($\times 10^4$)	2.90	4.43	3.74	2.80	1.70	3.50	1.20
Mzv($\times 10^4$)	11.30	84.60	11.80	9.40	7.70	12.97	4.90
Wmv=Mwv/Mnv	8.06	14.29	5.84	5.60	5.15	6.86	5.00
Wzv=Mzv/Mnv	31.39	272.90	18.44	18.80	23.33	25.43	20.42

表13

トナー	TM-1	TM-2	TM-3	TM-4	TM-5	TM-6	tm-7
Mwf/Mwv	2.21	2.30	1.58	1.57	1.24	1.60	1.17
Mzf/Mzv	8.63	3.58	3.43	3.30	3.44	2.43	1.51
Wmf/Wmv	2.48	2.23	1.71	1.51	1.27	1.43	1.22
Wzf/Wzv	9.71	3.46	3.72	3.17	3.55	2.17	1.58

表14

トナー	TM-1	TM-2	TM-3	TM-4	TM-5	TM-6	tm-7
ML	0.70	0.75	1.00	0.88	0.56	0.84	0.46
MH	13.10	18.00	9.00	9.20	10.00	9.90	8.90
MV	8.80	8.50	5.50	5.00	7.00	6.50	5.80
Sm	0.40	0.37	0.73	0.48	0.20	0.51	
Sn	0.17	0.17	0.18	0.04			
SK1	2.25	1.81	1.58	2.04	2.2	2.88	
SK2	1.25	0.81	0.58	1.04	1.21	1.89	

また図9～20に分子量分布特性を示す。

10 図9a、図9bはそれぞれ結着樹脂PES-1、トナーTM-1の分子量分布特性、図10a、図10bはそれぞれ結着樹脂PES-2、トナーTM-2の分子量分布特性、図11a、図11bはそれぞれ結着樹脂PES-3、トナーTM-3の分子量分布特性、図12a、図12bはそれぞれ結着樹脂PES-4、トナーTM-4の分子量分布特性、図13a、図13bはそれぞれ結着樹脂PES-5、トナーTM-5の分子量分布特性、図14a、図14bはそれぞれ結着

樹脂 P E S - 6、トナー T M - 6 の分子量分布特性、図 1 5 a、図 1 5 b はそれぞれ結着樹脂 p e s - 7、トナー t m - 7 の分子量分布特性を示す。

5 結着樹脂 P E S - 1 では 3×10^4 以上の高分子量成分を結着樹脂分子量分布全体に対し面積比で 5 % 以上存在している。また $3 \times 10^5 \sim 9 \times 10^6$ の高分子量成分を結着樹脂分子量分布全体に対し面積比で 1 % 以上有している。同様に P E S - 2、3、4、5、6 も 3×10^4 以上の高分子量成分を結着樹脂分子量分布全体に対し面積比で 5 % 以上存在している。また $3 \times 10^5 \sim 9 \times 10^6$ の高分子量成分を結着樹脂分子量分布全体に対し面積比で 1 % 以上有している。しかし p e s - 7 では 3×10^4 以上の高分子量成分の存在は結着樹脂分子量分布全体
10 に対し面積比で 5 % 以下であり、また $3 \times 10^5 \sim 9 \times 10^6$ の高分子量成分は存在しない。

混練によりトナーではそれが低分子量化され、高分子成分側にピーク又はショルダーとなって現れていることが分かる。つまり透光性を阻害している成分が切断によりなくなり、高分子側に急峻な傾きとなってあらわれ、これが透光性を阻
15 害せずに耐オフセット性を維持させている要因である。トナー T M - 1 では 3×10^5 以上の高分子量成分量はトナー分子量分布全体に対し面積比で 5 % 以下であり、 1×10^6 以上の高分子量成分はほとんど含有していない。同様に T M - 2、3、4、5、6 も 3×10^5 以上の高分子量成分量はトナー分子量分布全体に対し面積比で 5 % 以下であり、 1×10^6 以上の高分子量成分はほとんど含
20 有していない。

また図 1 6 に分子量分布特性を示す。図中の太線はトナー T M - 4 の分子量分布特性を示す。高分子成分側に急峻なピークとなって現れている。これは結着樹脂 P E S 4 の高分子量成分が、混練により低分子量化され、高分子成分側に急峻なピークとなって現れたためである。

25 その高分子側の急峻な分布のピーク高さを 1 0 0 % としたとき、極大ピーク又はショルダーに相当する分子量値よりも大きい領域にある分子量曲線、すなわちこの領域における分子量分布曲線の傾きが負となる部位、つまり分布曲線の右側の部位において、分子量分布の極大ピーク又はショルダーの高さを 1 0 0 % とした場合に、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの 9 0 % に相当する分子量を

M90、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの10%に相当する分子量をM10としている。ここで、 $M10/M90$ 、 $(M10-M90)/M90$ の値(分子量分布曲線の傾き)は、超高分子量成分の低分子量化の状態を定量化できるものである。その値が小さいということは分子量分布曲線の傾きが急峻であり、透光性を阻害している成分が切断によりなくなり、高透光性を有するわけである。さらには、この高分子側に現れるピークが耐オフセット性に寄与しているわけである。

実施例1

図1は本実施例で使用した電子写真装置の構成を示す断面図である。本実施例装置は、FP7750(松下電器社製)複写機を反転現像用に改造し、廃トナーリサイクル機構を付加した構成である。

301は有機感光体で、アルミニウムの導電性支持体上にオキシチタニウムフタロシアニンの粉末を蒸着により電荷発生層を形成し、その上にポリカーボネート樹脂(三菱ガス化学製Z-200)と、ブタジエンとヒドラゾンの混合物を含む電荷輸送層を順次積層した構成のものである。

302は感光体をマイナスに帯電するコロナ帯電器、303は感光体の帯電電位を制御するグリッド電極、304は信号光である。305は現像スリーブ、306はドクターブレード、307はキャリア保持のためのマグネットロール、308はキャリア、309はトナーである。キャリアはメチルシリコン樹脂、フェニルシリコン樹脂、アクリル酸ブチルを2:6:2で配合してMn-Mgフェライト粒子の表面にコートした。平均粒径は40~60 μ mで体積抵抗は10¹² $\Omega \cdot$ cmである。トナーは表5に記載したTB-1、2、3を使用した。

310は電圧発生装置、311は転写残りの廃トナー、312はクリーニングボックス、313はクリーニングボックス312中の廃トナー311を現像工程に戻すための輸送管である。転写残りのトナーをクリーニングブレード314でかき落とし、クリーニングボックス312に一時的に貯められた廃トナー311は、輸送管313によって現像工程に戻されるよう構成されている。

314は感光体上のトナー像を紙に転写する転写ローラで、その表面が感光体301の表面に接触するように設定されている。転写ローラ314は導電性の金

属からなる軸の周囲に導電性弾性部材を設けた弾性ローラである。感光体301への押圧力は転写ローラ314一本(約216mm)当たり $0 \sim 1.96 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ 、望ましくは $4.9 \times 10^3 \sim 9.8 \times 10^4 \text{ N/m}^2$ である。これは転写ローラ314を感光体301に圧接するためのバネのバネ係数と縮み量の積から測定した。

感光体301との接触幅は約0.5mm~5mmである。転写ローラ314のゴム硬度はアスカーCの測定法(ローラ形状でなく、ブロック片を用いた測定)で80度以下で、望ましくは30~70度である。30度より小さいと、転写効率が低下し廃トナー量が増大する。70度より大きいと転写中抜けが生じ易くなる。本構成の内添剤を均一に分散できているトナーであるため、その効果を充分に発揮させるためにも上記範囲が必要である。

弾性ローラ314は直径6mmのシャフトの周辺に Li_2O などのリチウム塩を内添することにより抵抗値を $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ (軸と表面に電極を設け、両者に500V印加する)にした発泡性のウレタンエラストマーを用いた。抵抗値は $10^5 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲にあることが好ましい。 10^5 より小さいと、転写効率が低下し廃トナー量が増大する。 10^9 より大きいと転写中抜けが生じ易くなる。本構成の内添剤を均一に分散できているトナーであるため、その効果を充分に発揮させるためにも上記範囲が必要である。

転写ローラ213全体の外径は16.4mmで、硬度はアスカーCで40度であった。転写ローラ314を感光体301に転写ローラ314の軸を金属バネで押圧する事で接触させた。押圧力は約 $9.8 \times 10^4 \text{ N/m}^2$ であった。ローラの弾性体としては前記発泡性のウレタンのエラストマーの他にCRゴム、NBR、Siゴム、フッ素ゴムなどの他の材料からなる弾性体を使用することもできる。そして導電性を付与するための導電性付与剤としては前記リチウム塩の他にカーボンブラック等の他の導電性物質を使用することもできる。

315は転写紙を転写ローラ314に導入する導電性部材からなる突入ガイド、316は導電性部材の表面を絶縁被覆した搬送ガイドである。突入ガイド315と搬送ガイド316は直接あるいは抵抗を介して接地している。317は転写紙、318は転写ローラ314に電圧印加する電圧発生電源である。

表 15 に画像テストを行った結果を示す。

表15

トナーサンプル	感光体上フ ィルミング	画像濃度(ID) 初期/10万枚後	カブリ	高湿下放置 でのカブリ	低湿下のID 初期/1千枚後
TB-1	未発生	1.48/1.40	○	○	1.3/1.35
TB-2	未発生	1.42/1.39	○	○	1.40/1.35
TB-3	未発生	1.45/1.42	○	○	1.36/1.32
TB-4	未発生	1.42/1.38	○	○	1.38/1.34
TB-5	未発生	1.40/1.37	○	○	1.32/1.30
tc-7	発生	1.30/1.05	×	×	1.28/1.00

画像評価は画像形成の初期と 10 万枚後の耐久テスト後の画像濃度と地かぶりに評価した。地かぶりは明視にて判断し、実用上問題ないレベルであれば合格 (○) とした。

- 5 その後、高湿下に放置して 1 千枚の画像テストを行い、カブリの増加を見た。トナー濃度制御が不良となり、オーバートナーになるとカブリが急増するため、その状態を観察した。さらに別実験にて高温低湿下に一晚放置し、次の日 5 千枚の画像テストを行い、5 千枚後の画像濃度を示す。

- 10 横線の乱れやトナーの飛び散り、転写不良や紙の裏汚れがなく、文字の中抜けなどがなくベタ黒画像が均一で、画像濃度 1.3 以上の高濃度の画像が得られた。非画像部での地かぶりも発生していなかった。感光体表面上でのフィルミングはなく、初期の画像に比べて遜色のない高濃度、低地カブリの複写画像が得られた。また高湿下でのカブリの発生はなく、高温低湿下でも濃度低下は発生しなかった。

- 15 表 16 に低速機 (プロセス速度 140 mm/s) での高温オフセット性と、高速機 (450 mm/s) での定着率の定着性評価を行った。定着率 80% 以上、高温オフセット性は 180℃まで未発生であれば実用上問題ない。保存性テストでは 50℃、24 時間放置後のトナーの凝集具合を観察し、○は凝集無しで実用上問題なし、×は実用上問題あるレベルである。

表16

トナーサンプル	高温オフセット	定着率	保存性
TB-1	240℃まで未発生	92%	○
TB-2	240℃まで未発生	94%	○
TB-3	240℃まで未発生	93%	○
TB-4	240℃まで未発生	93%	○
TB-5	240℃まで未発生	94%	○
tc-7	全温度領域で発生	95%	×

プロセス速度とは機械の時間当たりの複写処理能力に関係し、感光体の周速度を示している。感光体の周速度によって複写用紙の搬送速度が決まる。

80 g/m²紙 (I g e p a) の複写用紙を使用し、定着率は画像濃度 1.0 ± 0.2 のパッチを各列毎に、ベンコット (旭化成社製商標) を巻いた 500 g (φ 36 mm) の錘で 10 往復擦過し、擦過前後の画像濃度をマクベス反射濃度計にて測定し、その変化率で定義した。

低速度での高温オフセット性、高速度での定着率は良好な特性を示し、高速機と低速機とを 1 つのトナーで共有化することが出来た。

実施例 2

図 2 は本実施例で使用したフルカラー画像形成用の電子写真装置の構成を示す断面図である。図 2 において、1 はカラー電子写真プリンタの外装筐で、図中の右端面側が前面である。1 A はプリンタ前面板であり、この前面板 1 A はプリンタ外装筐 1 に対して下辺側のヒンジ軸 1 B を中心に点線表示のように倒し開き操作、実線表示のように起こし閉じ操作自由である。プリンタ内に対する中間転写ベルトユニット 2 の着脱操作や紙詰まり時などのプリンタ内部点検保守等は前面板 1 A を倒し開いてプリンタ内部を大きく解放することにより行われる。この中間転写ベルトユニット 2 の着脱動作は、感光体の回転軸母線方向に対し垂直方向になるように設計されている。

中間転写ベルトユニット 2 の構成を図 3 に示す。中間転写ベルトユニット 2 はユニットハウジング 2 a に、中間転写ベルト 3、導電性弾性体よりなる第 1 転写ローラ 4、アルミローラよりなる第 2 転写ローラ 5、中間転写ベルト 3 の張力を調整するテンションローラ 6、中間転写ベルト 3 上に残ったトナー像をクリーニングするベルトクリーナローラ 7、クリーナローラ 7 上に回収したトナーをかきおとすスクレーパ 8、回収したトナーを溜おく廃トナー溜め 9 a および 9 b、中間転写ベルト 3 の位置を検出する位置検出器 10 を内包している。この中間転写ベルトユニット 2 は、図 2 に示されているように、プリンタ前面板 1 A を点線のように倒し開いてプリンタ外装筐 1 内の所定の収納部に対して着脱自在である。

中間転写ベルト 3 は、絶縁性樹脂中に導電性のフィラーを混練して押出機にてフィルム化して用いる。本実施例では、絶縁性樹脂としてポリカーボネート樹脂

(たとえば三菱ガス化学製、ユーピロンZ300) 95重量部に、導電性カーボン(たとえばケッチェンブラック) 5重量部を加えてフィルム化したものを用いた。また、表面に弗素樹脂をコートした。フィルムの厚みは約 $350\mu\text{m}$ 、抵抗は約 $10^7\sim 10^9\Omega\cdot\text{cm}$ である。ここで、中間転写ベルト3としてポリカーボネート樹脂に導電性フィラーを混練し、これをフィルム化したものを用いているのは、中間転写ベルト3の長期使用による弛みや、電荷の蓄積を有効に防止できるようにするためであり、また、表面を弗素樹脂でコートしているのは、長期使用による中間転写ベルト表面へのトナーフィルミングを有効に防止できるようにするためである。

この中間転写ベルト3を、厚さ $100\mu\text{m}$ のエンドレスベルト状の半導電性のウレタンを基材としたフィルムよりなり、周囲に $10^6\sim 10^8\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗を有するように低抵抗処理をしたウレタンフォームを成形した第1転写ローラ4、第2転写ローラ5およびテンションローラ6に巻回し、矢印方向に移動可能に構成する。ここで、中間転写ベルト3の周長は、最大用紙サイズであるA4用紙の長手方向の長さ(298mm)に、後述する感光体ドラム(直径30mm)の周長の半分より若干長い長さ(62mm)を足した360mmに設定している。

中間転写ベルトユニット2がプリンタ本体に装着されたときには、第1転写ローラ4は、中間転写ベルト3を介して感光体11(図3に図示)に約 $9.8\times 10^4(\text{N}/\text{m}^2)$ の力で圧接され、また、第2転写ローラ5は、中間転写ベルト3を介して上記の第1転写ローラ4と同様の構成の第3転写ローラ12(図3に図示)に圧接される。この第3転写ローラ12は中間転写ベルト3に従動回転可能に構成している。

クリーナローラ7は、中間転写ベルト3を清掃するベルトクリーナ部のローラである。これは、金属性のローラにトナーを静電的に吸引する交流電圧を印加する構成である。なお、このクリーナローラ7はゴムブレードや電圧を印加した導電性ファープラシであってもよい。

図2において、プリンタ中央には黒、シアン、マゼンタ、イエロの各色用の4組の扇型をした像形成ユニット17Bk、17Y、17M、17Cが像形成ユニット群18を構成し、図のように円環状に配置されている。各像形成ユニット1

7 B k、1 7 Y、1 7 M、1 7 Cは、プリンタ上面板1 Cをヒンジ軸1 Dを中心に開いて像形成ユニット群1 8の所定の位置に着脱自在である。像形成ユニット1 7 B k、1 7 Y、1 7 M、1 7 Cはプリンタ内に正規に装着されることにより、
5 像形成ユニット側とプリンタ側の両者側の機械的駆動系統・電気回路系統が相互カップリング部材（不図示）を介して結合して機械的・電氣的に一体化する。

円環状に配置されている像形成ユニット1 7 B k、1 7 C、1 7 M、1 7 Yは支持体（図示せず）に支持されており、全体として移動手段である移動モータ1 9に駆動され、固定されて回転しない円筒状の軸2 0の周りに回転移動可能に構成されている。各像形成ユニットは、回転移動によって順次前述の中間転写ベルト3を支持する第2転写ローラ4に対向した像形成位置2 1に位置することができる。像形成位置2 1は信号光2 2による露光位置でもある。

各像形成ユニット1 7 B k、1 7 C、1 7 M、1 7 Yは、中に入れた現像剤を除きそれぞれ同じ構成部材よりなるので、説明を簡略化するため黒用の像形成ユニット1 7 B kについて説明し、他色用のユニットの説明については省略する。

15 3 5はプリンタ外装筐1内の下側に配設したレーザビームスキャナ部であり、図示しない半導体レーザ、スキャナモータ3 5 a、ポリゴンミラー3 5 b、レンズ系3 5 cなどから構成されている。このレーザビームスキャナ部3 5からの画像情報の時系列電気画素信号に対応した画素レーザ信号光2 2は、像形成ユニット1 7 B kと1 7 Yの間に形成された光路窓口3 6を通して、軸2 0の一部に開けられた窓3 7を通して軸2 0内の固定されたミラー3 8に入射し、反射されて
20 像形成位置2 1にある像形成ユニット1 7 B kの露光窓2 5から像形成ユニット1 7 B k内にほぼ水平に進入し、像形成ユニット内に上下に配設されている現像剤溜め2 6とクリーナ3 4との間の通路を通して感光体1 1の左側面の露光部に入射し母線方向に走査露光される。

25 ここで光路窓口3 6からミラー3 8までの光路は両隣の像形成ユニット1 7 B kと1 7 Yとのユニット間の隙間を利用しているため、像形成ユニット群1 8には無駄になる空間がほとんど無い。また、ミラー3 8は像形成ユニット群1 8の中央部に設けられているため、固定された単一のミラーで構成することができ、シンプルでかつ位置合わせなどが容易な構成である。

1 2はプリンタ前面板1 Aの内側で紙給送ローラ3 9の上方に配設した第3転写ローラであり、中間転写ベルト3と第3転写ローラ1 2との圧接されたニップ部には、プリンタ前面板1 Aの下部に設けた紙給送ローラ3 9により用紙が送られてくるように用紙搬送路が形成されている。

- 5 4 0はプリンタ前面板1 Aの下辺側に外方に突出させて設けた給紙カセットであり、複数の紙Sを同時にセットできる。4 1 aと4 1 bとは紙搬送タイミングローラ、4 2 a・4 2 bはプリンタの内側上部に設けた定着ローラ対、4 3は第3転写ローラ1 2と定着ローラ対4 2 a・4 2 b間に設けた紙ガイド板、4 4 a・4 4 bは定着ローラ対4 2 a・4 2 bの紙出口側に配設した紙排出ローラ対、
10 4 7は定着ローラ4 2 aのクリーニングローラである。

- 定着器は内部に加熱手段を有するアルミニウム又はステンレスからなる中空ローラと弾性層とフッ素樹脂チューブからなる加熱ローラと、加圧ローラからなる。最外層のフッ素樹脂チューブは厚さが1～1 0 0 μ m、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンとパーフルオロアルキルビニルエーテルとの共重合体、又はテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロエチレンとの共重合体から選ばれるチューブが好ましい。弾性層はシリコーンゴム、フッ素ゴム、フロロシリコーンゴム、エチレンプロピレンゴムが好ましい。弾性層の硬度はJ I S規格によるゴム硬度が1 0～7 0度であり、また加圧ローラにより4. 9 \times 1 0⁴～1. 9 6 \times 1 0⁶N/m²の圧力で加圧される。本実施例では厚さが5 0 μ mのポリテトラフルオロエチレンのフッ素樹脂チューブとゴム硬度が7 0度シリコーンゴムからなり、1. 4 7 \times 1 0⁴N/m²の圧力で加圧されている。シリコーンオイル等の定着オイルは使用していない。
- 15 各像形成ユニット1 7 B k、1 7 C、1 7 M、1 7 Y、中間転写ベルトユニット2には、廃トナー溜めを設けている。
- 20 以下、動作について説明する。

 最初、像形成ユニット群1 8は、図2に示すように、黒の像形成ユニット1 7 B kが像形成位置2 1にある。このとき感光体1 1は中間転写ベルト3を介して第1転写ローラ4に対向接触している。

 像形成工程により、レーザビームスキャナ部3 5により黒の信号光が像形成ユ

ニット17Bkに入力され、黒トナーによる像形成が行われる。このとき像形成ユニット17Bkの像形成の速度（感光体の周速に等しい60mm/s）と中間転写ベルト3の移動速度は同一になるように設定されており、像形成と同時に第1転写ローラ4の作用で、黒トナー像が中間転写ベルト3に転写される。このとき第1転写ローラには+1kVの直流電圧を印加した。黒のトナー像がすべて転写し終わった直後に、像形成ユニット17Bk、17C、17M、17Yは像形成ユニット群18として全体が移動モータ19に駆動されて図中の矢印方向に回転移動し、ちょうど90度回転して像形成ユニット17Cが像形成位置21に達した位置で止まる。この間、像形成ユニットの感光体以外のトナーホッパ26やクリーナ34の部分は感光体11先端の回転円弧より内側に位置しているので、中間転写ベルト3が像形成ユニットに接触することはない。

像形成ユニット17Cが像形成位置21に到着後、前と同様に今度はシアンの信号でレーザビームスキャナ部35が像形成ユニット17Cに信号光22を入力しシアンのトナー像の形成と転写が行われる。このときまでに中間転写ベルト3は一回転し、前に転写された黒のトナー像に次のシアンのトナー像が位置的に合致するように、シアンの信号光の書き込みタイミングが制御される。この間、第3転写ローラ12とクリーナローラ7とは中間転写ベルト3から少し離れており、転写ベルト上のトナー像を乱さないように構成されている。

以上と同様の動作を、マゼンタ、イエロについても行い、中間転写ベルト3上には4色のトナー像が位置的に合致して重ね合わされカラー像が形成された。最後のイエロトナー像の転写後、4色のトナー像はタイミングを合わせて給紙カセット40から送られる用紙に、第3転写ローラ12の作用で一括転写される。このとき第2転写ローラ5は接地し、第3転写ローラ12には+1.5kVの直流電圧を印加した。用紙に転写されたトナー像は定着ローラ対42a・42bにより定着された。用紙はその後排出ローラ対44a・44bを経て装置外に排出された。中間転写ベルト3上に残った転写残りのトナーは、クリーナローラ7の作用で清掃され次の像形成に備えた。

次に単色モード時の動作を説明する。単色モード時は、まず所定の色の像形成ユニットが像形成位置21に移動する。次に前と同様に所定の色の像形成と中間

転写ベルト 3 への転写を行い、今度は転写後そのまま続けて、次の第 3 転写ローラ 12 により給紙カセット 40 から送られてくる用紙に転写をし、そのまま定着した。

5 なお、本装置では、像形成ユニットの構造としてはコンベンショナルな現像法を用いた構造の像形成ユニットを用いることもできる。

表 17 に図 2 の電子写真装置により、画像出しを行った結果を示す。

表 17

トナー	感光体上 フイルミング	画像濃度(ID) 初期/テスト後	カブリ	高湿下放置 後カブリ	高温低湿下(ID) 初期/5千枚後	転写中抜け
TM-1	未発生	1.38/1.44	○	○	1.30/1.40	なし
TM-2	未発生	1.37/1.47	○	○	1.32/1.37	なし
TM-3	未発生	1.44/1.40	○	○	1.38/1.40	なし
TM-4	未発生	1.41/1.49	○	○	1.35/1.34	なし
TM-5	未発生	1.42/1.48	○	○	1.36/1.38	なし
TM-6	未発生	1.42/1.50	○	○	1.32/1.35	なし
tm-7	発生	1.30/1.10	×	×	1.22/1.02	発生
TY-1	未発生	1.31/1.40	○	○	1.30/1.34	なし
TY-2	未発生	1.32/1.45	○	○	1.30/1.34	なし
TY-3	未発生	1.34/1.40	○	○	1.31/1.39	なし
TY-5	未発生	1.32/1.40	○	○	1.30/1.34	なし
TY-6	未発生	1.30/1.38	○	○	1.26/1.34	なし
ty-7	発生	1.35/1.10	×	×	1.20/1.00	発生
TC-1	未発生	1.40/1.42	○	○	1.34/1.39	なし
TC-2	未発生	1.38/1.44	○	○	1.32/1.38	なし
TC-3	未発生	1.38/1.42	○	○	1.34/1.37	なし
TC-4	未発生	1.40/1.44	○	○	1.32/1.36	なし
TC-6	未発生	1.35/1.40	○	○	1.32/1.38	なし
tc-7	発生	1.32/1.20	×	×	1.20/1.04	発生
TB-1	未発生	1.36/1.48	○	○	1.32/1.38	なし
TB-2	未発生	1.44/1.49	○	○	1.38/1.42	なし
TB-3	未発生	1.45/1.50	○	○	1.39/1.45	なし
TB-4	未発生	1.44/1.48	○	○	1.40/1.42	なし
TB-5	未発生	1.42/1.46	○	○	1.35/1.35	なし
tc-7	発生	1.28/1.20	×	×	1.20/1.05	発生

かかる電子写真装置により、前記のように製造したトナーを用いて画像出しを行ったところ、横線の乱れやトナーの飛び散り、文字の中抜けなどがなくベタ黒画像が均一で、16本/mmの画線をも再現した極めて高解像度高画質の画像が得られ、画像濃度 1.3 以上の高濃度の画像が得られた。また、非画像部の地かぶりも発生していなかった。更に、1万枚の長期耐久テストにおいても、流動性、

画像濃度とも変化が少なく安定した特性を示した。また転写においても中抜けは実用上問題ないレベルであり、転写効率は90%以上得られた。また、感光体、中間転写ベルトへのトナーのフィルミングも実用上問題ないレベルであった。

- 次に、表18にOHP用紙に付着量0.4 g/cm²以上のベタ画像を170℃で、オイルを塗布しない定着器で定着させたときの透過率と、高温でのオフセット性を評価した。プロセス速度は100 mm/sで、透過率は分光光度計U-3200（日立製作所）で、700 nmの光の透過率を測定した。OHP透光性が80%以上、高温オフセット発生温度が190℃以上であれば実用上満足できる。

表18

トナー	OHP透過率 (%)	高温オフセット発生温度 (℃)	保存性テスト
TM-1	87	220	○
TM-2	87.8	220	○
TM-3	90.2	230	○
TM-4	91.5	230	○
TM-5	90.6	210	○
TM-6	90.8	210	○
tm-7	90.5	全温度領域で発生	×
TY-1	90.8	230	○
TY-2	91.9	230	○
TY-3	92	220	○
TY-5	89.2	230	○
TY-6	90.5	230	○
ty-7	92.5	全温度領域で発生	×
TC-1	89.2	220	○
TC-2	90.8	230	○
TC-3	91.3	220	○
TC-4	91.2	230	○
TC-6	90.8	220	○
tc-7	92.4	全温度領域で発生	×

- OHP透光性が80%以上を示しており、高温オフセット発生温度が190℃以上であり、また非オフセット温度幅も40～60 Kとオイルを使用しない定着ローラにおいて良好な定着性を示した。また50℃、24時間の保存安定性においても凝集はほとんど見られなかった。

請 求 の 範 囲

1. 電子写真法に用いられるトナーを調製するための結着樹脂であって、
GPCクロマトグラムにおける分子量分布で分子量 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に分子量極大ピークを有し、かつ、高分子量領域に存在する成分として 3×10^4 以上の分子量成分を結着樹脂全体に対し5%以上含有する結着樹脂。
5
2. 前記分子量極大ピークが分子量 $3 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$ の領域に存在する請求項1記載の結着樹脂。
3. 前記分子量極大ピークが分子量 $4 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$ の領域に存在する請求項1記載の結着樹脂。
- 10 4. 前記高分子量領域に存在する成分として、 1×10^5 以上の分子量成分を結着樹脂全体に対し3%以上含有する請求項1記載の結着樹脂。
5. 前記高分子量領域に存在する成分として、 3×10^5 以上の分子量成分を結着樹脂全体に対し0.5%以上含有する請求項1記載の結着樹脂。
- 15 6. 前記高分子量領域に存在する成分として、 $8 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$ の分子量成分を結着樹脂全体に対し3%以上含有し、かつ 1×10^7 以上の成分は含有しない請求項1記載の結着樹脂。
7. 重量平均分子量 $M_w f$ が10000～40万、重量平均分子量 $M_w f$ と数平均分子量 $M_n f$ の比 $M_w f / M_n f$ を $W_m f$ とすると、 $W_m f$ が3～100、Z平均分子量 $M_z f$ と数平均分子量 $M_n f$ の比 $M_z f / M_n f$ を $W_z f$ とすると、
20 $W_z f$ が10～2000であるポリエステル樹脂から構成される請求項1記載の結着樹脂。
8. GPCクロマトグラムにおける分子量分布が、分子量 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に分子量極大ピークを有し、 $3 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に分子量極大ピーク又はショルダーを有し、
25 分子量 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に存在する分子量極大ピークの高さを H_a 、 $3 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に存在する分子量極大ピーク又はショルダーの高さを H_b とすると、 H_b / H_a の値が0.15～0.90であるトナー。
9. GPCクロマトグラムにおける分子量分布が、分子量 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に分子量極大ピークを有し、 $3 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に分子量極大

ピーク又はショルダーを有し、

- 分子量 $2 \times 10^4 \sim 2 \times 10^5$ の領域に分子量極小ボトムを更に有し、分子量 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に存在する分子量極大ピークの高さを H_a 、 $3 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に存在する分子量極大ピーク又はショルダーの高さを H_b 、
- 5 分子量極小ボトムの高さを L_a とすると、 $(H_b - L_a) / (H_a - L_a)$ の値が $0.04 \sim 0.5$ であるトナー。

10 10. GPCクロマトグラムにおける分子量分布が、分子量 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に分子量極大ピークを有し、 $3 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に分子量極大ピーク又はショルダーを有し、

- 分子量 $3 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に存在する極大ピーク又はショルダーに相当する分子量値よりも大きい領域にある分子量曲線において、該分子量分布の極大ピーク又はショルダーの高さを1とした場合に、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの90%に相当する分子量を M_{90} 、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの10%に相当する分子量を M_{10} とした場合、 M_{10} / M_{90} が6以下であるトナー。
- 15

11. GPCクロマトグラムにおける分子量分布が、分子量 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に分子量極大ピークを有し、 $3 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に分子量極大ピーク又はショルダーを有し、

- 分子量 $3 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に存在する分子量分布の極大ピーク又はショルダーに相当する分子量値よりも大きい領域にある分子量曲線において、該分子量分布の極大ピーク又はショルダーの高さを1とした場合に、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの90%に相当する分子量を M_{90} 、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの10%に相当する分子量を M_{10} とした場合、 $(M_{10} - M_{90}) / M_{90}$ が5以下であるトナー。
- 20

12. GPCクロマトグラムにおける分子量分布が、分子量 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に分子量極大ピークを有し、 $3 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に分子量極大ピーク又はショルダーを有し、
- 25

分子量 $3 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に存在する分子量極大ピーク又はショルダーが、請求項1記載の結着樹脂を含むトナー組成物を混練し、混練時の熱的又は

機械的エネルギーによりこの結着樹脂の高分子量成分を低分子量化することにより得られるものであるトナー。

5 13. GPCクロマトグラムにおける分子量分布で分子量 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に存在する分子量極大ピークの高さを H_a 、 $3 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に存在する分子量極大ピーク又はショルダーの高さを H_b とすると、 H_b/H_a の値が0.15～0.90である請求項12記載のトナー。

10 14. GPCクロマトグラムにおける分子量分布で分子量 $2 \times 10^4 \sim 2 \times 10^6$ の領域に分子量極小ボトムを更に有し、分子量 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に存在する分子量極大ピークの高さを H_a 、 $3 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に存在する分子量極大ピーク又はショルダーの高さを H_b 、分子量極小ボトムの高さを L_a とすると、 $(H_b - L_a) / (H_a - L_a)$ の値が0.04～0.5である請求項12記載のトナー。

15 15. GPCクロマトグラムにおける分子量分布で分子量 $3 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に存在する極大ピーク又はショルダーに相当する分子量値よりも大きい領域にある分子量曲線において、該分子量分布の極大ピーク又はショルダーの高さを1とした場合に、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの90%に相当する分子量を M_{90} 、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの10%に相当する分子量を M_{10} とした場合、 M_{10}/M_{90} が6以下である請求項12記載のトナー。

20 16. GPCクロマトグラムにおける分子量分布で分子量 $3 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に存在する分子量分布の極大ピーク又はショルダーに相当する分子量値よりも大きい領域にある分子量曲線において、該分子量分布の極大ピーク又はショルダーの高さを1とした場合に、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの90%に相当する分子量を M_{90} 、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの10%に相当する分子量を M_{10} とした場合、 $(M_{10} - M_{90}) / M_{90}$ が5以下である請求項12記載のトナー。

25 17. 重量平均分子量 M_{wv} が8000～30万、重量平均分子量 M_{wv} と数平均分子量 M_{nv} の比 M_{wv}/M_{nv} を W_{mv} とすると、 W_{mv} が2～100、Z平均分子量 M_{zv} と数平均分子量 M_{nv} の比 M_{zv}/M_{nv} を W_{zv} とすると、

W_{z v}が8～1200であり、M_{w f}/M_{w v}が1.2～10、W_{m f}/W_{m v}が1.2～10、W_{z f}/W_{z v}が2.2～30である請求項8～12のいずれか記載のトナー。

5 18. 結着樹脂としてポリエステル樹脂を含み、定着助剤としてメドウフォーム油誘導体又はホホバ油誘導体を含む請求項8～12のいずれか記載のトナー。

19. 結着樹脂としてポリエステル樹脂を含み、定着助剤としてフィッシャートロブッシュ法による炭化水素系ワックスを含む請求項8～12のいずれか記載のトナー。

10 20. 結着樹脂としてポリエステル樹脂を含み、定着助剤として脂肪族アミド又は脂肪酸エステルを含む請求項8～12のいずれか記載のトナー。

15 21. 結着樹脂としてポリエステル樹脂を含み、定着助剤として、25℃における比重が1.05以上、示差走査熱量測定において昇温時の接線融点温度（昇温時の吸熱開始時の立上がり曲線の接線と、立ち上がった後のピークに向かう曲線の接線との交点を接線融点温度とする）が70～140℃、かつピーク温度が73℃～148℃、ピーク温度と接線融点温度の差が20K以下であるフッ素を含有する低分子量ポリオレフィン、を含む請求項8～12のいずれか記載のトナー。

22. 前記フッ素を含有する低分子量ポリオレフィンが、オレフィンとテトラフルオロエチレンの共重合体である請求項21記載のトナー。

20 23. 前記フッ素を含有する低分子量ポリオレフィンが、ポリテトラフルオロエチレンの微粒子とポリオレフィン微粒子の混合体で、ポリテトラフルオロエチレン微粒子の粒径が0.1～2μm、ポリオレフィン微粒子の粒径が2～8μmで、ポリテトラフルオロエチレン微粒子の粒径がポリオレフィン微粒子の粒径に対し1/3以下であって、ポリオレフィン微粒子の表面にポリテトラフルオロエチレン微粒子を混合付着させた混合体である請求項21記載のトナー。

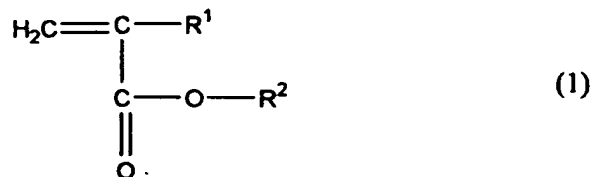
25

24. 前記フッ素を含有する低分子量ポリオレフィンの平均粒径をFP、トナーの平均粒径をTPとすると0.3 < FP/TP < 0.9である請求項21記載のトナー。

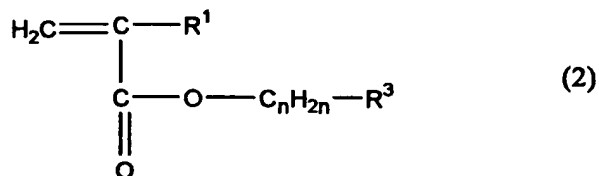
25. 前記フッ素を含有する低分子量ポリオレフィンが、部分フッ素添加又は

極度フッ素添加したホホバ油又はメドウフォーム油である請求項 2 1 記載のトナー。

- 2 6. 前記フッ素を含有する低分子量ポリオレフィンが、テトラフルオロエチレンと式 (1) 及び式 (2) で示されるアクリル酸エステルからなる群から選択される少なくとも一種との共重合体である請求項 2 1 記載のトナー：

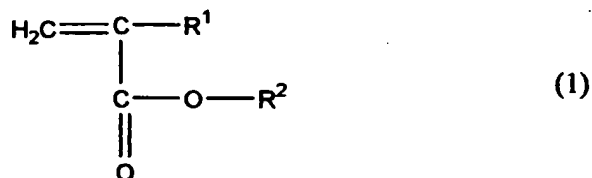


[式中、R¹は水素原子又は炭素数 3 までのアルキル基であり、R²は炭素数 1 6 ~ 2 5 のアルキル基である。]

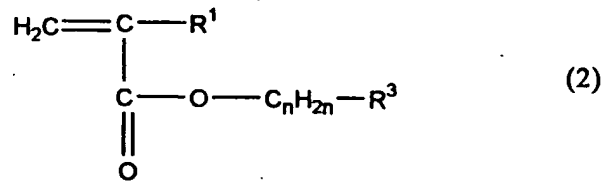


- 10 [式中、R¹は上記と同意義であり、R³は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基であり、n は 1 ~ 5 の整数である。]

- 2 7. 前記フッ素を含有する低分子量ポリオレフィンが、テトラフルオロエチレンとオレフィンと式 (1) 及び式 (2) で示されるアクリル酸エステルからなる群から選択される少なくとも一種との共重合体である請求項 2 1 記載のトナー：



[式中、R¹は水素原子又は炭素数 3 までのアルキル基であり、R²は炭素数 1 6 ~ 2 5 のアルキル基である。]



[式中、 R^1 は上記と同意義であり、 R^3 は炭素数1～5のアルキル基であり、 n は1～5の整数である。]

28. 結着樹脂を含むトナー組成物を提供する工程；及び
- 5 異方向に回転し、加熱または冷却が可能な対向する2本のロールを用い、一方のロール（RL1）のロール温度ともう一方のロール（RL2）のロール温度に温度差を設け、かつロール（RL1）とロール（RL2）とを異なる周速で回転させて該トナー組成物を混練する工程；
- を包含するトナーを製造する方法。
- 10 29. 請求項1記載の結着樹脂を含むトナー組成物を提供する工程；及び
- 該トナー組成物を混練し、混練時の熱的又は機械的エネルギーによりこの結着樹脂の高分子量成分を低分子量化する工程；
- を包含するトナーを製造する方法。
30. 前記混練工程が、異方向に回転し、加熱または冷却が可能な対向する2
- 15 本のロールを用い、一方のロール（RL1）のロール温度ともう一方のロール（RL2）のロール温度に温度差を設け、かつロール（RL1）とロール（RL2）とを異なる周速で回転させて行われる請求項29記載の方法。
31. 一方のロール（RL1）の前半部と後半部で更に温度差を設ける請求項28又は30記載の方法。
- 20 32. ロール（RL1）の周速を Rw1 、ロール（RL2）の周速を Rw2 とすると、式

$$1. \quad 1 \leq \text{Rw1} / \text{Rw2} \leq 2.5$$

の関係を満たすように処理する請求項28又は30記載の方法。

33. ロール（RL1）の回転時の負荷電流値を Dr1 、ロール（RL2）の負荷電流値を Dr2 とすると、式
- 25

$$1. \quad 2.5 \leq \text{Dr1} / \text{Dr2} \leq 10$$

の関係を満たすように処理する請求項 28 又は 30 記載の方法。

34. ロール (RL1) の前半部のロール温度を T_{rj1} 、ロール (RL1) の後半部のロール温度を T_{rk1} 、結着樹脂の軟化点 (1/2 法における熔融温度) を T_m とすると、式

$$T_m - 70 \leq T_{rj1} \leq T_m - 10$$

の関係を満たすように処理する請求項 31 記載の方法。

35. トナー像を受像シートに転写した後に像担持体上に残留したトナーを現像装置内に回収して再度現像プロセスに利用する廃トナーリサイクル手段を具備する電子写真装置において、

10 該トナーが請求項 8～12 のいずれか記載のトナーである電子写真装置。

36. 像担持体と導電性弾性ローラとの間に転写材を挿通させ、導電性弾性ローラに転写バイアス電圧を付与することにより像担持体上の静電潜像を可視像化したトナーを転写するトナー転写手段を具備する電子写真装置において、

該トナーが請求項 8～12 のいずれか記載のトナーである電子写真装置。

15 37. 軸で回転可能に支持され感光体に当接するシリコン樹脂からなる現像ローラに、回転可能に支持され現像ローラに当接するウレタン樹脂からなる供給ローラによりトナーを現像ローラに供給し、現像ローラ上にドクターブレードを接触させてトナーの層を形成し、現像ローラと感光体とを接触させて現像する接触式非磁性一成分手段を具備する電子写真装置において、

20 該トナーが請求項 8～12 のいずれか記載のトナーである電子写真装置。

38. 異なる色を有する複数のトナー像を受像シートに転写、積層及び定着させてカラー像を形成するための電子写真装置であって、

像担持体上に形成した静電潜像を顕像化されたトナー画像を、像担持体に無端状の中間転写体の表面を当接させて中間転写体の表面にトナー画像を転写させる
25 一次転写プロセスが複数回繰り返し実行され、この後に、この一次転写プロセスの複数回の繰り返し実行により中間転写体の表面に形成された重複転写トナー画像を転写材に一括転写させる 2 次転写プロセスが実行されるよう構成された転写システムを具備し、

該トナーが請求項 8～12 のいずれか記載のトナーである電子写真装置。

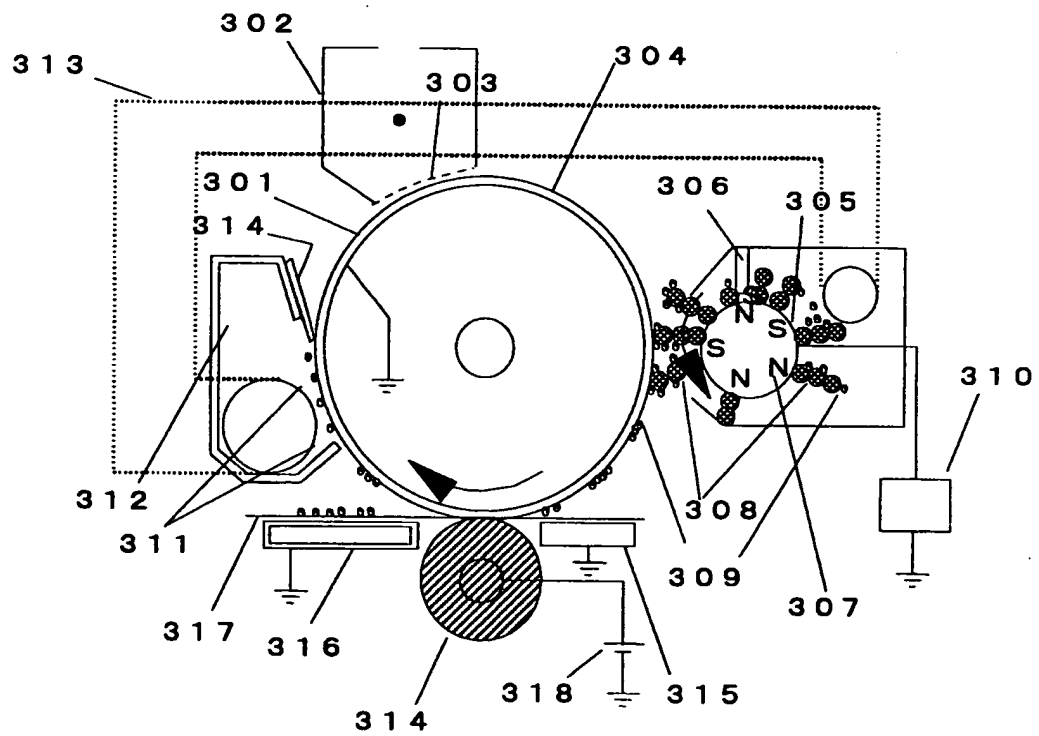
39. 異なる色を有する複数のトナー像を受像シートに転写、積層及び定着させてカラー像を形成するための電子写真装置であって、

5 各々が、少なくとも回転する像担持体と、それぞれ色の異なるトナーを有する現像手段とを備え、像担持体上にそれぞれ異なった色のトナー像を形成する複数の移動可能な像形成ユニットと、単一の露光位置と単一の転写位置より構成される像形成位置と、複数の像形成ユニットを円環状に配置した像形成ユニット群と、複数の像形成ユニットのそれぞれを、単一の像形成位置に順次移動せしめるため像形成ユニット群全体を回転移動させる移動手段と、信号光を発生する露光手段と、像形成ユニット群の回転移動のほぼ回転中心に、露光手段の光を露光位置に
10 導くミラーとを有し、転写材上に異なる色のトナー像を位置を合わせて重ねて転写するカラー像形成システムを具備し、

該トナーが請求項8～12のいずれか記載のトナーである電子写真装置。

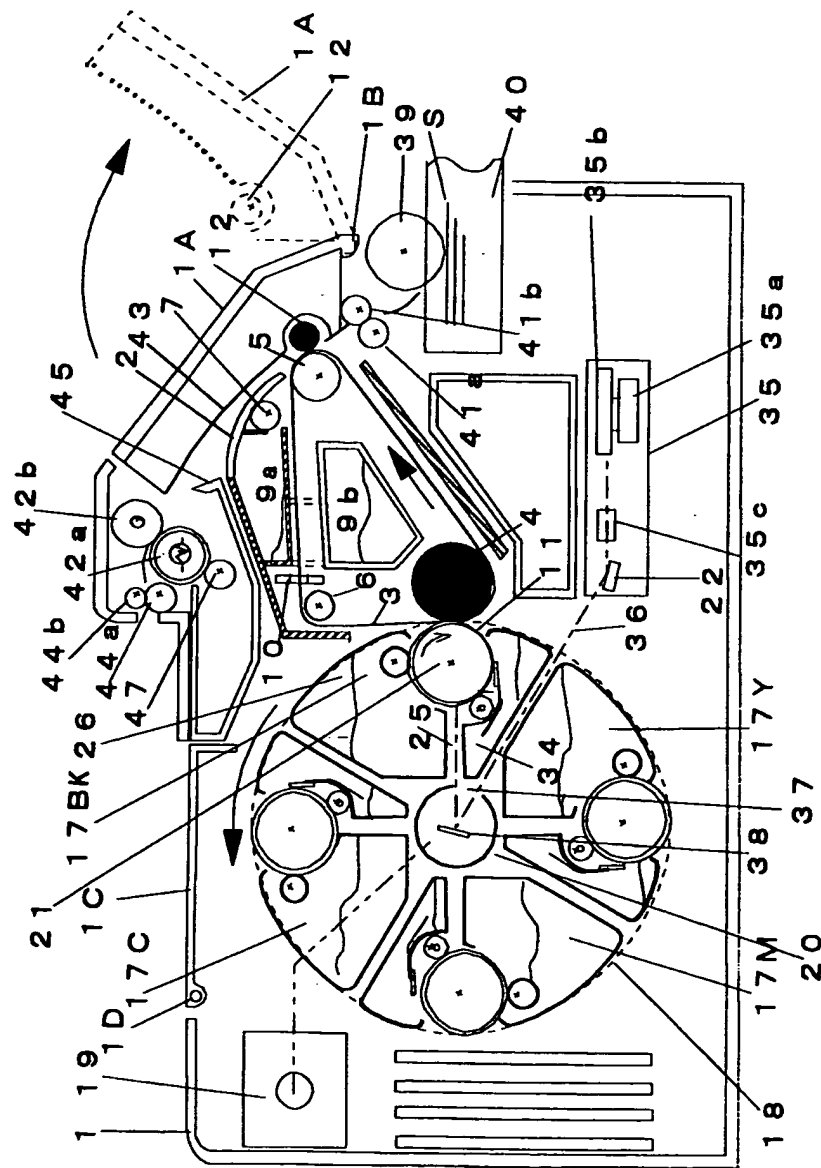
1 / 14

図 1



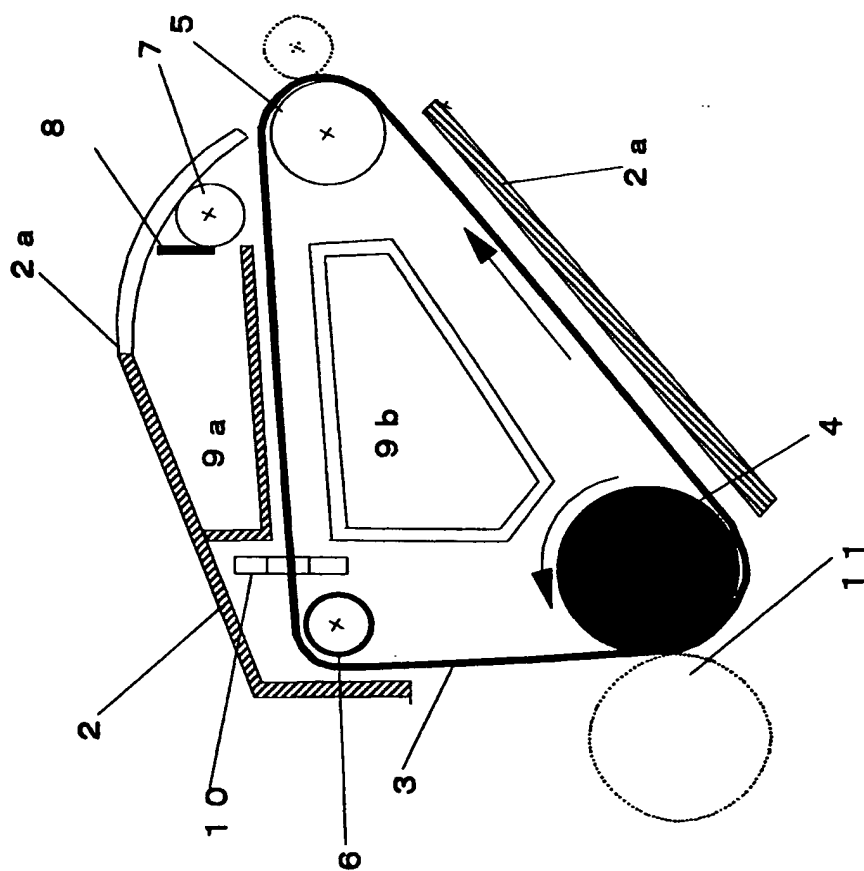
2/14

図 2



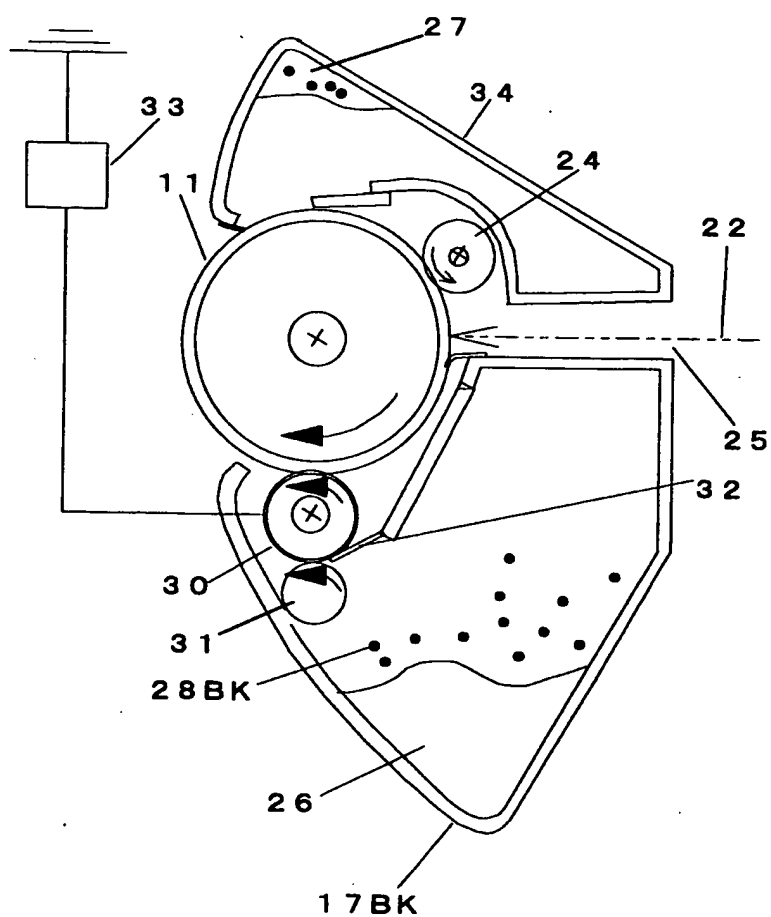
3/14

図 3



4 / 1 4

4



5/14

図 5

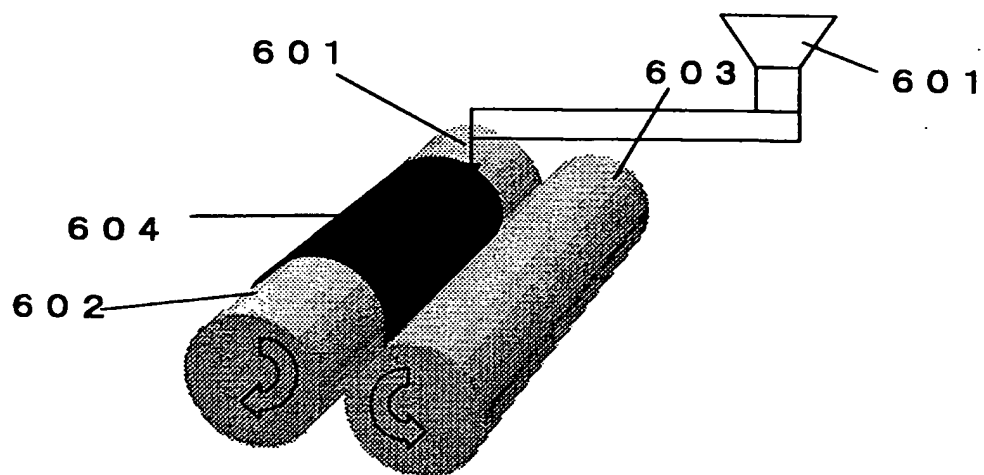
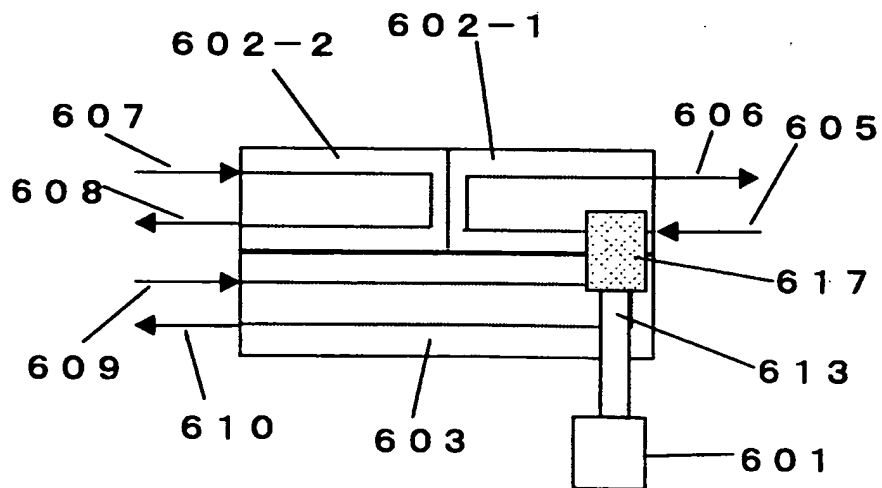


図 6



6/14

図 7

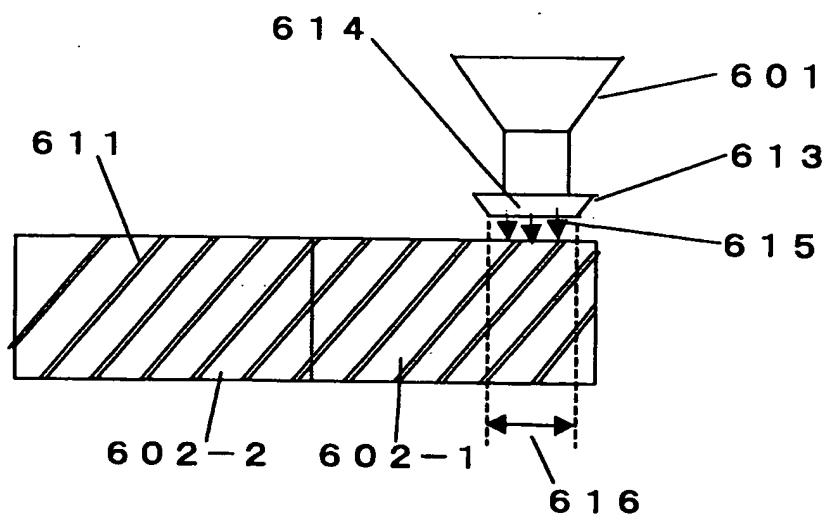


図 8

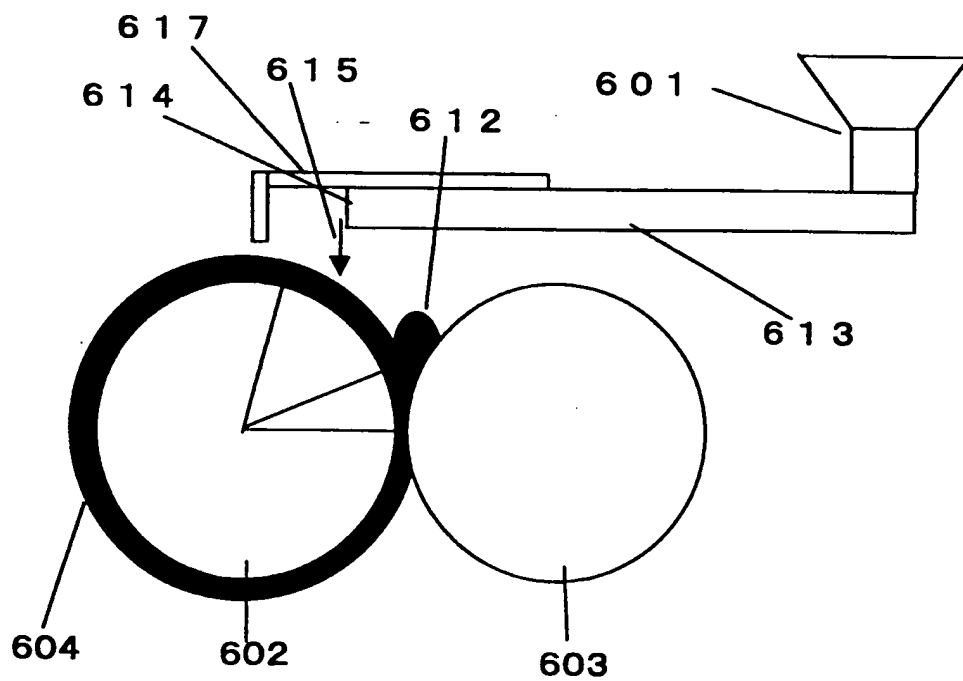


図 9 a

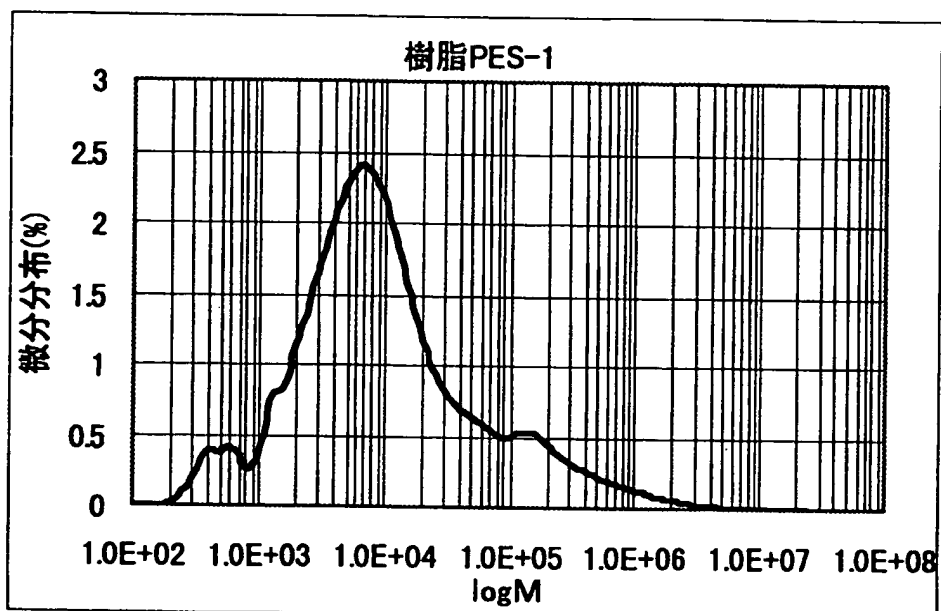


図 9 b

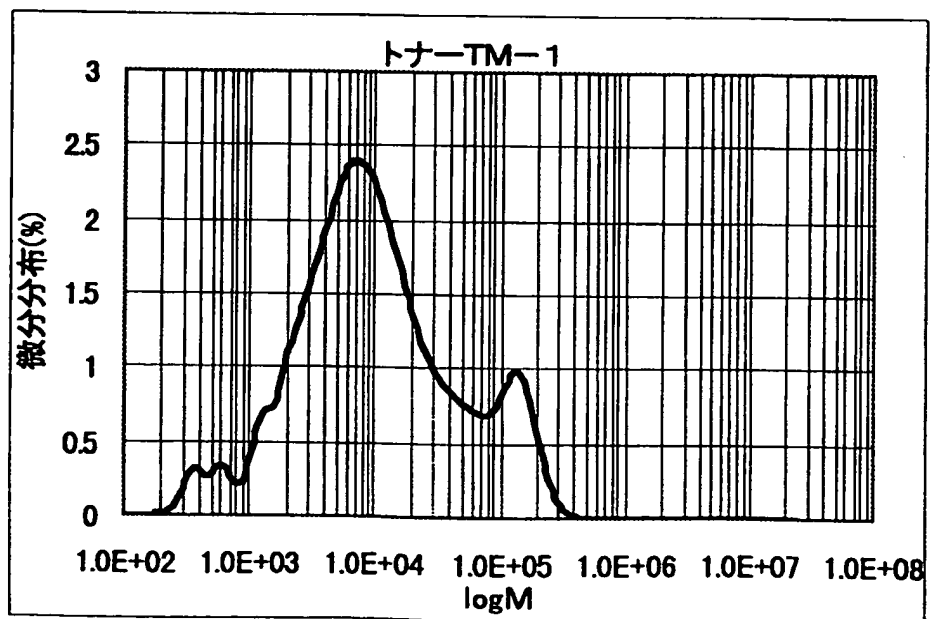


図 10a

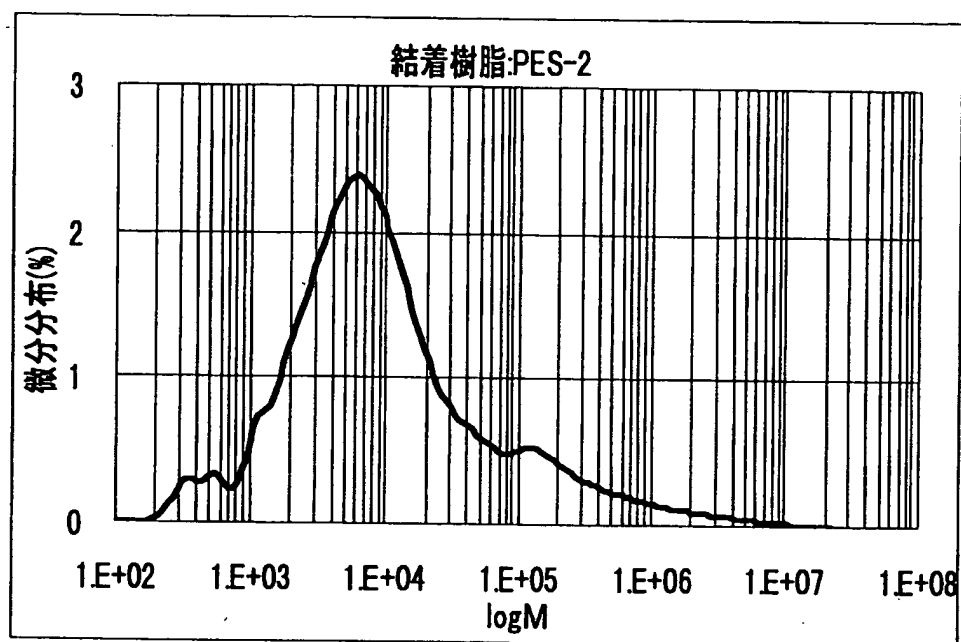


図 10b

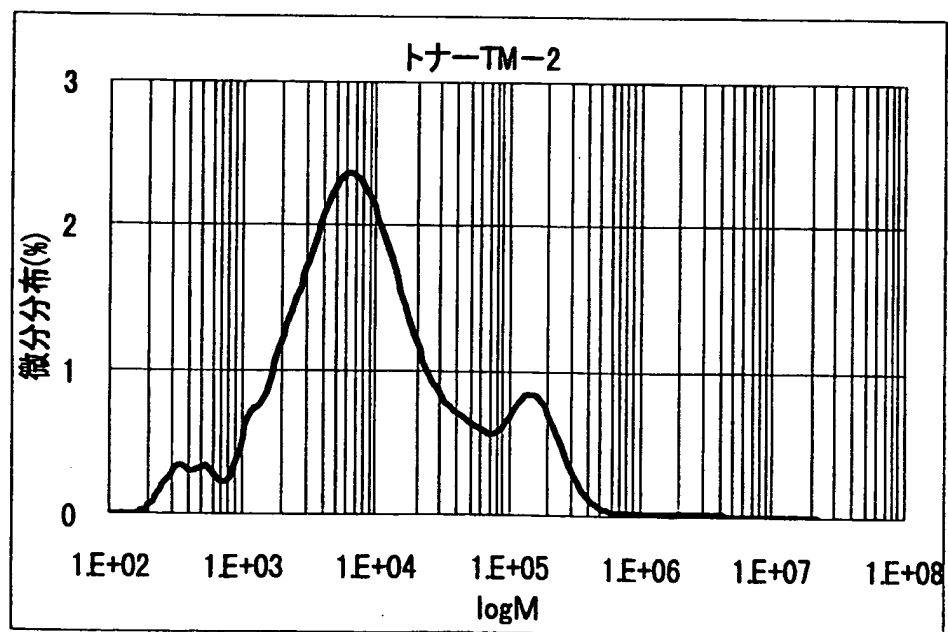


図 11 a

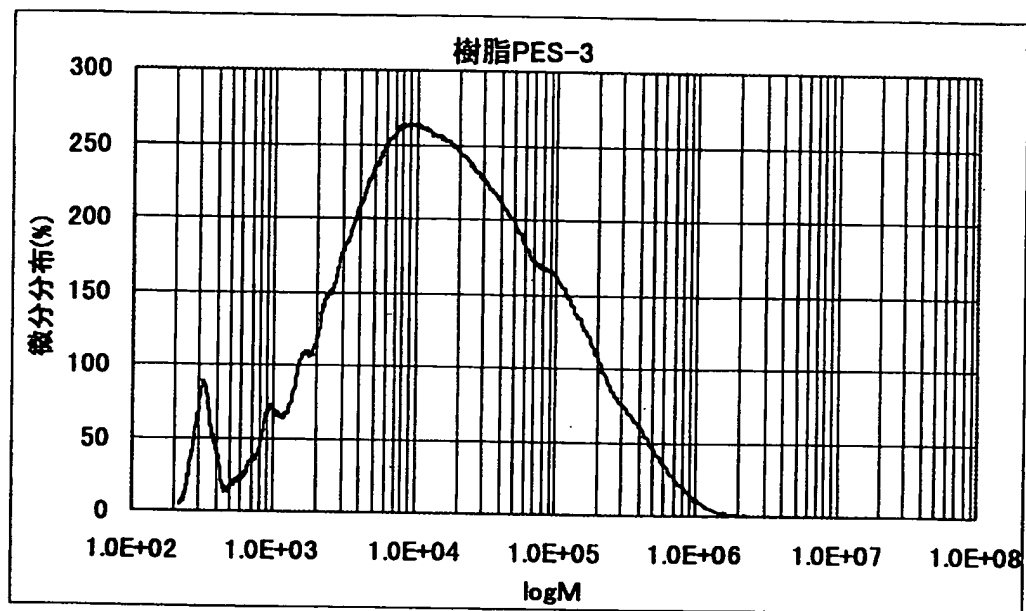
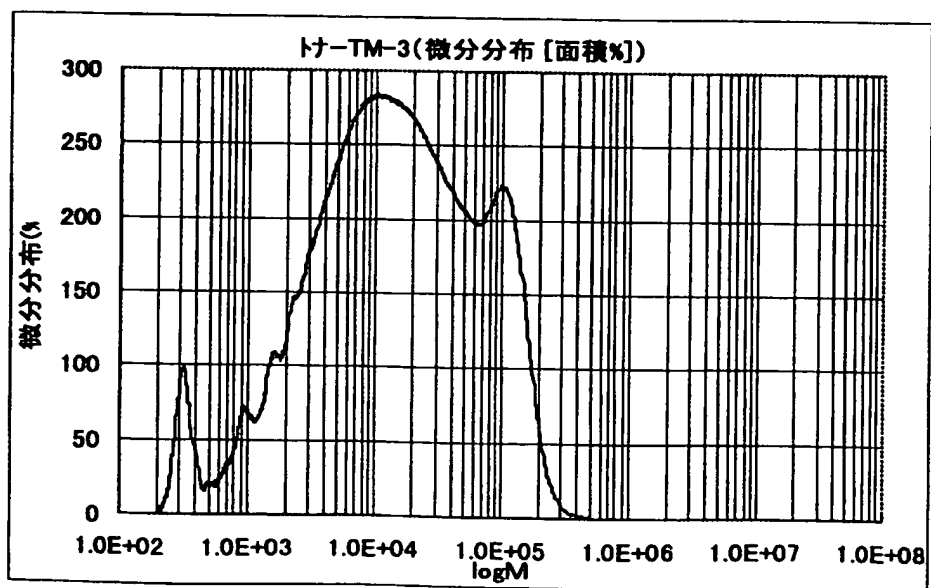


図 11 b



10/14

図 12 a

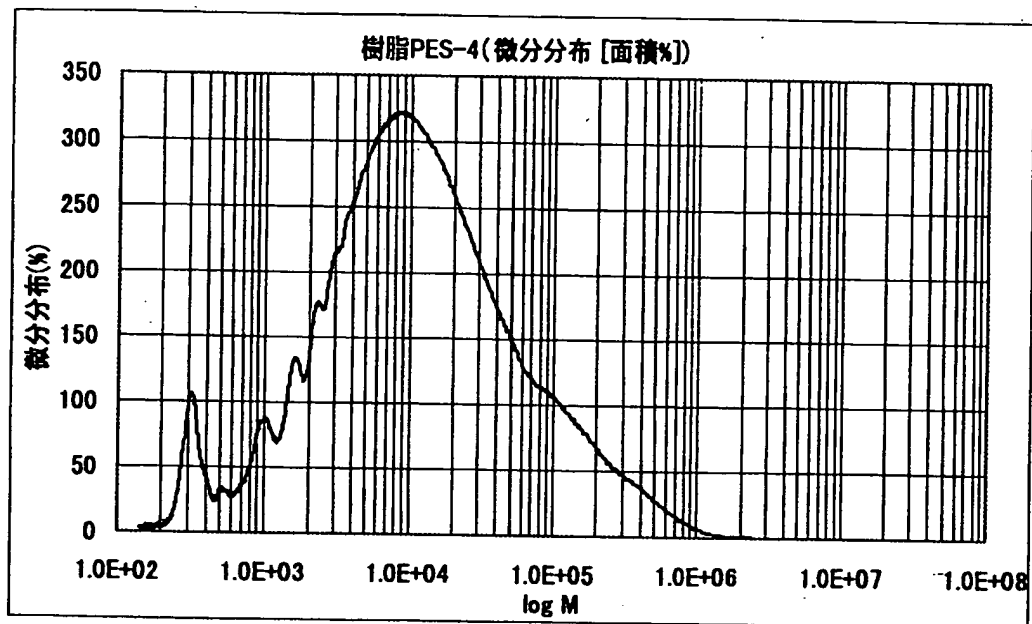


図 12 b

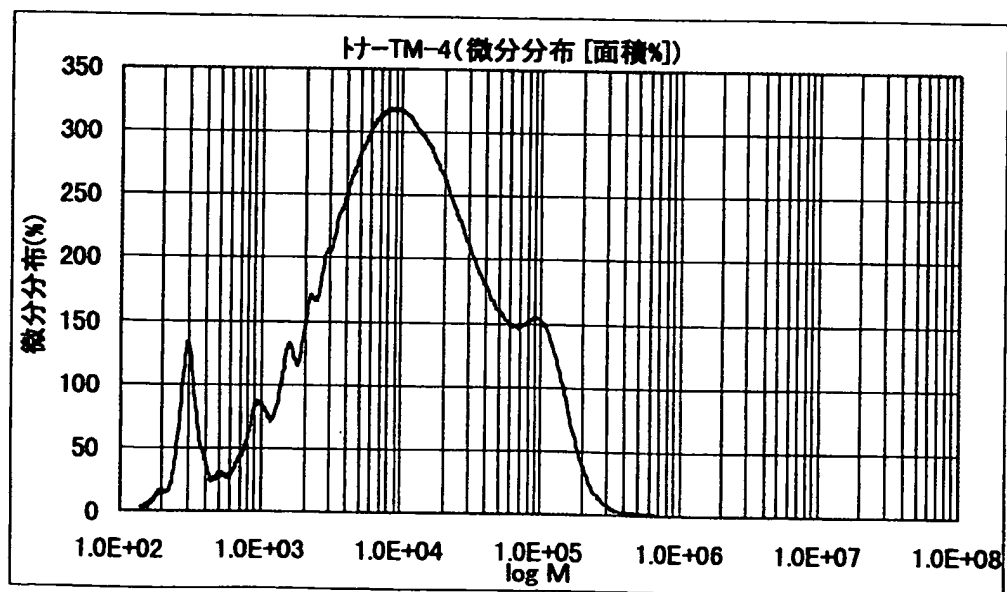


図 13 a

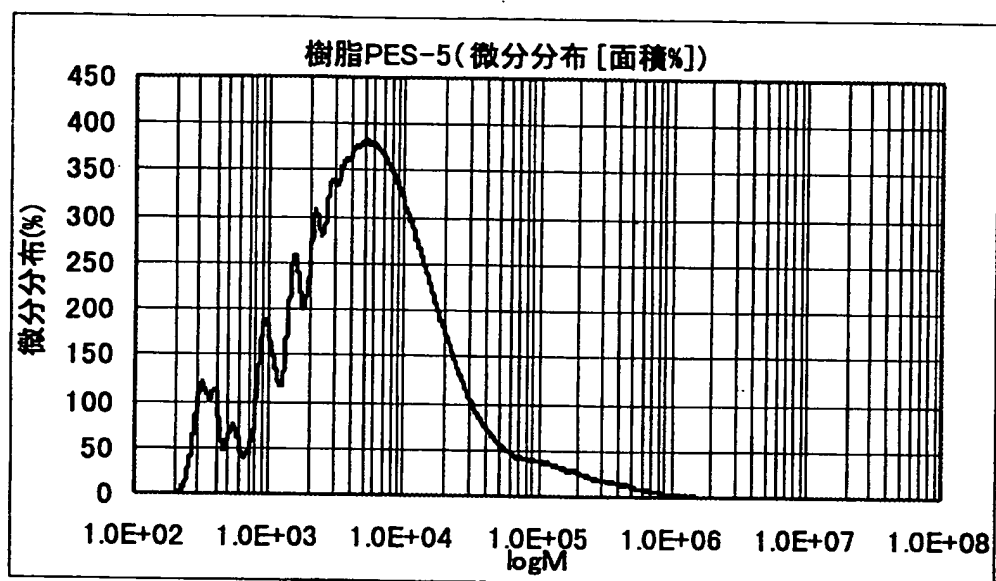
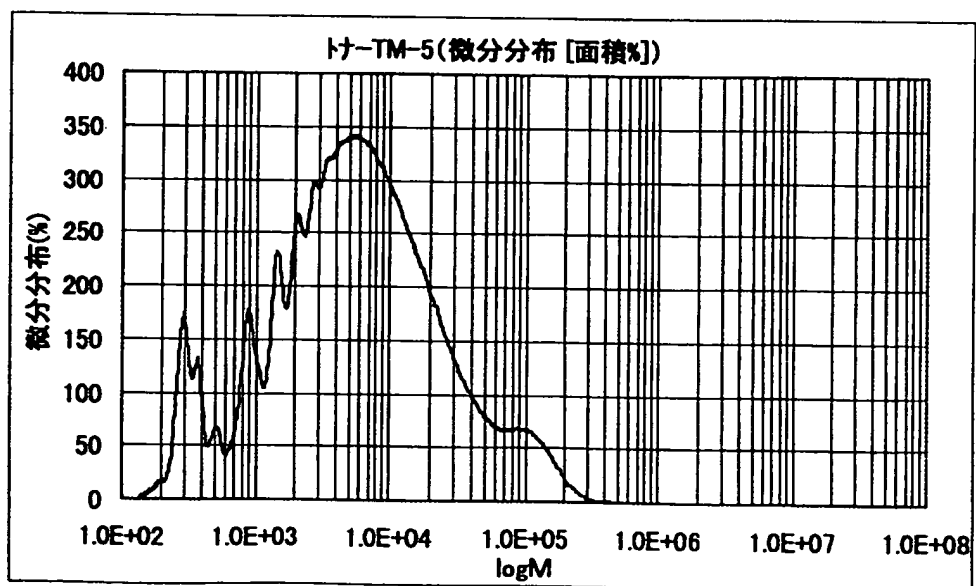


図 13 b



12/14

図 14 a

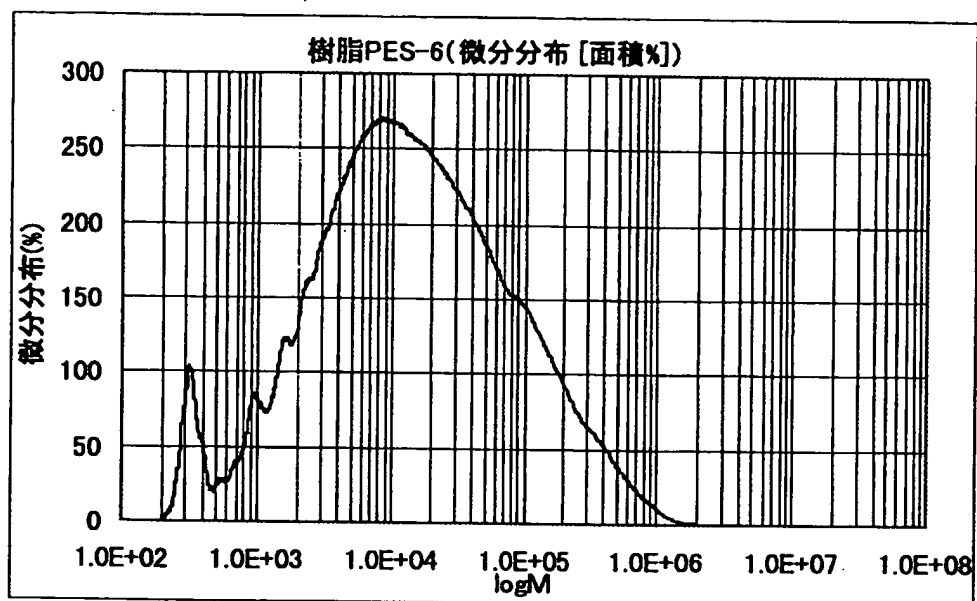
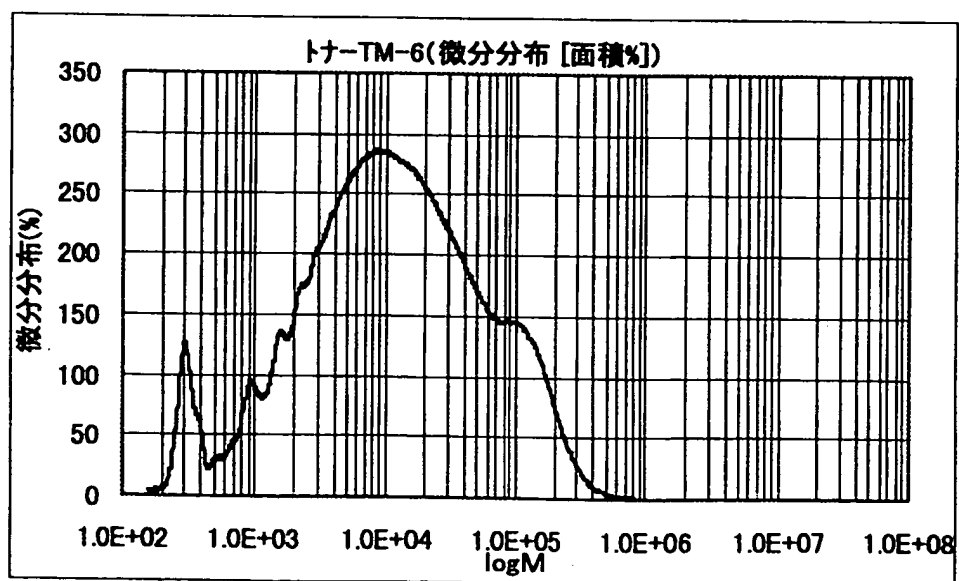


図 14 b



13/14

図 15 a

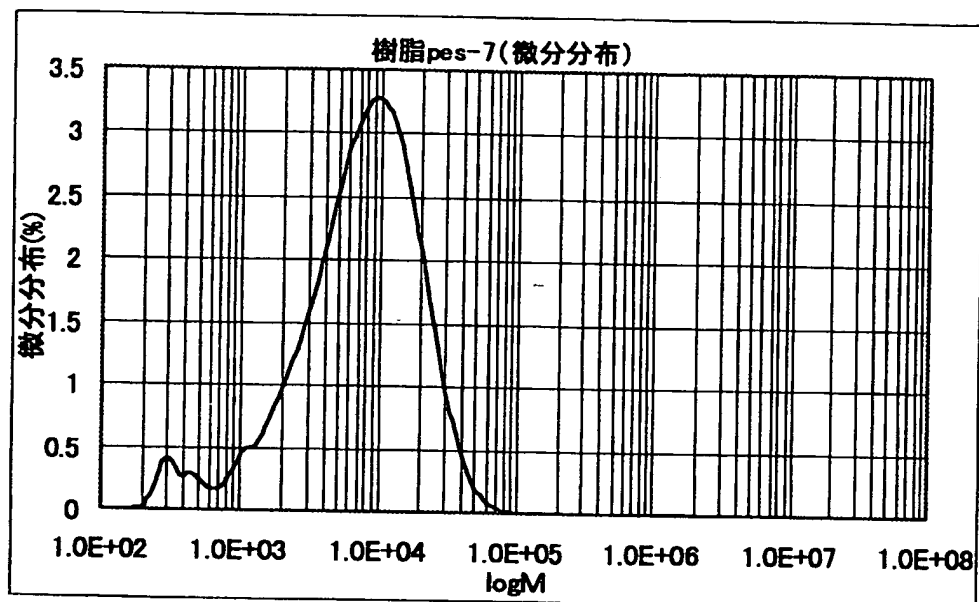
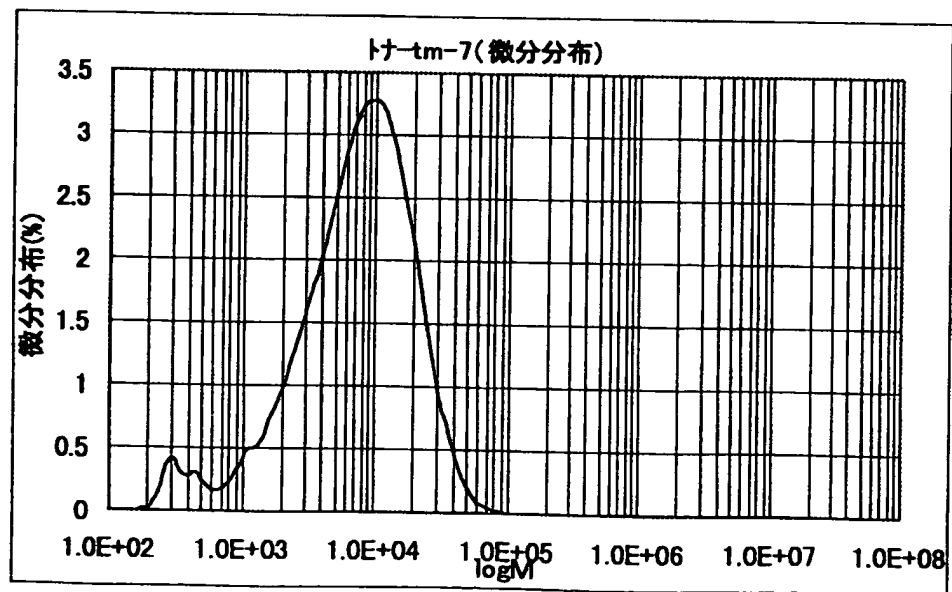
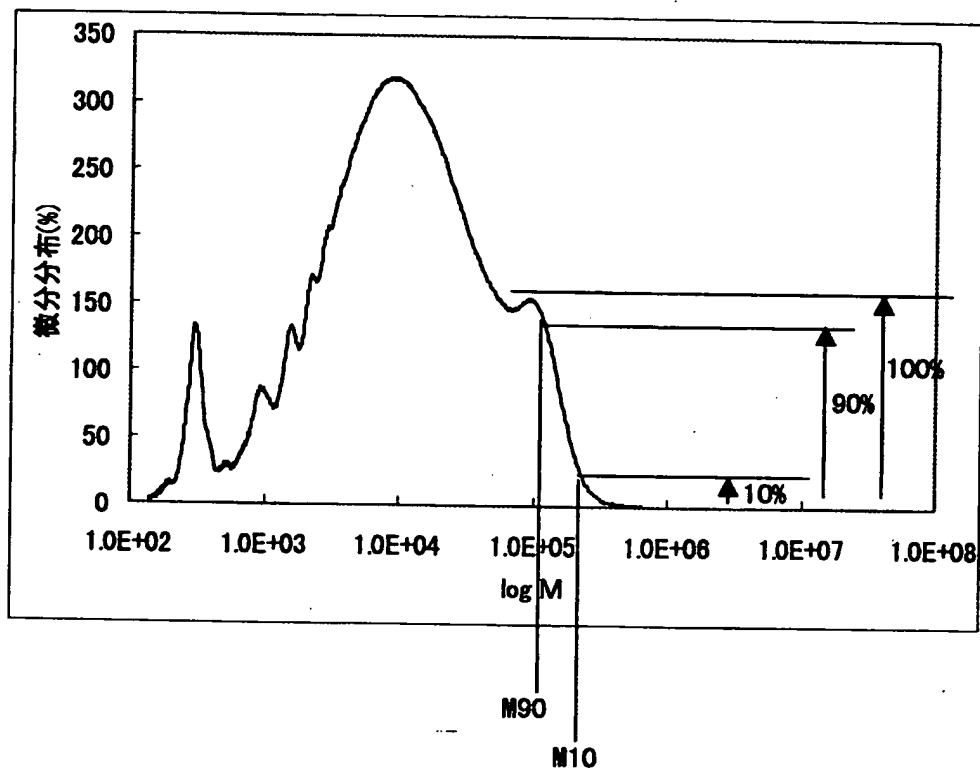


図 15 b



14 / 14

图 16



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01219

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G03G 9/087, G03G 9/08, G03G 15/01, G03G 15/08
 G03G 15/16, G03G 9/087, C08G 18/42, C08F 210/00
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G03G 9/087, G03G 9/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 11-38678, A (CANON INC.) 12 February, 1999(12.02.99), page 11, left column, lines 19 to 43, right column, lines 10 to 20; page 15, right column, lines 34 to page 19, right column, line 16; page 27, Fig.1	1-5, 8, 12, 13, 19, 20, 35, 36, 38, 39
Y		6, 7, 17, 18, 29, 37
A	& EP, 880080, A1 & US, 5948584, A	9-11, 14-16, 21- 27, 28, 30-34
X	JP, 10-186722, A (CANON INC.) 14 July, 1998(14.07.98) Page 13, left column, line 15 to right column, line 29; Page 19, right column, line 27 to page 23, right column, line 15; page 26, table 2 (Family: none)	1-6, 8, 12, 13, 29 , 35, 36, 38, 39 7, 17-20, 37 9-11, 14-16, 21-28, 30-34
Y		
A		
X	JP, 7-28275, A (Ricoh Company Ltd.) 31 January, 1995(31.01.95), page 3, right column, lines 14 to 29; page 7, left column, lines 26 to 44; page 13, Fig.1 (Family: none)	1-6, 8, 9, 12-14, 29 7, 17-20, 35-39 10, 11, 15, 16, 21 -28, 30-34
Y		
A		
X	JP, 10-115951, A (CANON INC.) 6 May, 1998(06.05.98), page 4, left column, line 29 to	1-8, 12, 13, 17 18-20, 35-39
Y		

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 May, 2000(30.05.00)Date of mailing of the international search report
13.06.00Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01219

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	page 5, left column, line 12; page 5, right column, line 28 to page 6, right column, line 42; page 8, left column, line 34 to page 9, left column, line 42 (Family: none)	9-11, 14-16, 21-34
X	JP, 9-288379, A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.)	1-5
Y	4 November, 1997(04.11.97), page 3, right column, line 45 to page 4, left column, line 4; page 4, left column, line 45 to page 5, left column, line 20 (Family: none)	6-8, 12, 17-20, 35-39
A		9-11, 13-16, 21-34
Y	JP, 9-319139, A (TOMOEGAWA PAPER CO., LTD.)	1-6, 19, 35-39
A	12 December, 1997(12.12.97), page 3, left column, line 15 to right column, line 10; page 4, left column, lines 3 to 25 & EP, 743565, A2 & US, 5702859, A	7-18, 20-34
Y	JP, 4-190240, A (Ricoh Company Ltd.)	18
A	08 July, 1992(08.07.92), page 2, lower left column, line 8; page 3, upper left column, lines 9 to 12 (Family: none)	1-17, 19-39
Y	JP, 7-114204, A (Kyocera Corporation)	19, 21
A	02 May, 1995(02.05.95), page 3, right column, lines 2-28 (Family: none)	1-18, 20, 22-39

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01219

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The common technical feature of the inventions of claims 1 to 27 and 29 to 39 (out of claims 31 to 34, only the claims referring to claim 30) is the distribution of molecular weight of a binding resin for toner or the specific distribution of molecular weight of a toner made of a binding resin. The invention of claim 28 relates to a method of manufacturing a toner whose distribution of molecular weight is not specifically limited by using a binding resin whose distribution of molecular weight is not specifically limited, and there is no "technical relationship between the invention of claim 28 and the other independent claims involving one or more of the same or corresponding special technical features". Therefore the invention of claim 28 and the inventions of the other independent claims are not so linked as to form a single general inventive concept.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl ⁷ G03G 9/087, G03G 9/08, G03G 15/01, G03G 15/08, G03G 15/16, G03G 9/087, C08G 18/42, C08F 210/00			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl ⁷ G03G 9/087, G03G 9/08			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-2000年 日本国公開実用新案公報 1971-2000年 日本国登録実用新案公報 1994-2000年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示		関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 11-38678, A (キヤノン株式会社), 12. 2月. 1999 (12. 02. 99), 第11頁, 左欄, 第19-43行, 右欄, 第10-20行, 第15頁, 右欄, 第34行-第19頁, 右欄, 第16行, 第27頁, 図1		1-5, 8, 12, 13, 19, 20, 35, 36, 38, 39
Y			6, 7, 17, 18, 29, 37
A	&EP, 880080, A1&US, 5948584, A		9-11, 14-16, 21-27, 28, 30-34
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 30. 05. 00		国際調査報告の発送日 1306.00	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 浅野 美奈 印 電話番号 03-3581-1101 内線 3231	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	J P, 10-186722, A (キヤノン株式会社), 14. 7月. 1998 (14. 07. 98), 第13頁, 左欄, 第15行-右欄, 第29行, 第19頁, 右欄, 第27行-第23頁, 右欄, 第15行, 第26頁, 表2 (ファミリーなし)	1-6, 8, 12, 13, 29, 35, 36, 38, 39 7, 17-20, 37 9-11, 14-16, 21-28, 30-34
X Y A	J P, 7-28275, A (株式会社リコー), 31. 1月. 1995 (31. 01. 95), 第3頁, 右欄, 第14-29行, 第7頁, 左欄, 第26-第44行, 第13頁, 図1 (ファミリーなし)	1-6, 8, 9, 12-14, 29 7, 17-20, 35-39 10, 11, 15, 16, 21-28, 30-34
X Y A	J P, 10-115951, A (キヤノン株式会社), 6. 5月. 1998 (06. 05. 98), 第4頁, 左欄, 第29行-第5頁, 左欄, 第12行, 第5頁, 右欄, 第28行-第6頁, 右欄, 第42行, 第8頁左欄, 第34行-第9頁, 左欄, 第42行 (ファミリーなし)	1-8, 12, 13, 17 18-20, 35-39 9-11, 14-16, 21-34
X Y A	J P, 9-288379, A (東洋インキ製造株式会社), 4. 11月. 1997 (04. 11. 97), 第3頁, 右欄, 第45行-第4頁, 左欄, 第4行, 第4頁, 左欄, 第45行-第5頁, 左欄, 第20行 (ファミリーなし)	1-5 6-8, 12, 17-20, 35-39 9-11, 13-16, 21-34
Y A	J P, 9-319139, A (株式会社巴川製紙所), 12. 12月. 1997 (12. 12. 97), 第3頁, 左欄, 第15行-右欄, 第10行, 第4頁, 左欄, 第3-25行 &EP, 743565, A2&US, 5702859, A	1-6, 19, 35-39 7-18, 20-34
Y A	J P, 4-190240, A (株式会社リコー), 8. 7月. 1992 (08. 07. 92), 第2頁, 左下欄, 第8行, 第3頁, 左上欄, 第9-12行 (ファミリーなし)	18 1-17, 19-39
Y A	J P, 7-114204, A (京セラ株式会社), 2. 5月. 1995 (02. 05. 95), 第3頁, 右欄, 第2-28行 (ファミリーなし)	19, 21 1-18, 20, 22-39

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求項1～27, 29～39 (31～34においては請求項30を引用する部分のみ) に記載の発明は、トナー用結着樹脂の分子量分布、または、結着用樹脂に由来するトナーの分子量分布が特有のものであることを、共通の技術的特徴としている。しかし、請求項28に記載の発明は、特に分子量分布を限定しない結着樹脂を用いて特に分子量分布を限定しないトナーを製造する方法に関するものであって、他の独立請求項に記載の発明との間に「同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係」があるとは認められず、したがって請求項28と他の独立請求項との間に発明の単一性があるとは認められない。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。